

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008505617 **Image available**
WPI Acc No: 1991-009701/199102
XRAM Acc No: C91-004275
XRPX Acc No: N91-007569

**continuous microwave plasma CVD process - by moving large area substrate
through microwave disposition chamber in projecting columnar fashion**
Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: ECHIZEN H; FUJIOKA Y; KANAI M; KARIYA T; MATSUYAMA J; NAKAGAWA K;
TAKEI T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 406690	A	19910109	EP 90112247	A	19900627	199102 B
JP 3030419	A	19910208	JP 89166230	A	19890628	199112
JP 3072082	A	19910327	JP 89207851	A	19890814	199119
CN 1048568	A	19910116				199210
EP 406690	A3	19941123	EP 90112247	A	19900627	199536
US 5510151	A	19960423	US 90542512	A	19900622	199622
			US 92943991	A	19920911	
EP 406690	B1	19970312	EP 90112247	A	19900627	199715
DE 69030140	E	19970417	DE 630140	A	19900627	199721
			EP 90112247	A	19900627	
US 5714010	A	19980203	US 90542512	A	19900622	199812
			US 92943991	A	19920911	
			US 95450620	A	19950525	
JP 2722114	B2	19980304	JP 89166230	A	19890628	199814
JP 2819031	B2	19981030	JP 89207851	A	19890814	199848

Priority Applications (No Type Date): JP 89207851 A 19890814; JP 89166230 A 19890628

Cited Patents: NoSR.Pub; 3.Jnl.Ref; EP 109808; EP 298420; FR 2639474; JP 55141729; JP 57133636; JP 61288074; US 4566403

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 406690	A	108		

Designated States (Regional): DE FR GB

US 5510151	A	72	C23C-016/00	Cont of application US 90542512
------------	---	----	-------------	---------------------------------

EP 406690	B1	E 107	H01L-031/20	
-----------	----	-------	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69030140	E		H01L-031/20	Based on patent EP 406690
-------------	---	--	-------------	---------------------------

US 5714010	A	72	C23C-016/00	Cont of application US 90542512
------------	---	----	-------------	---------------------------------

Div ex application US 92943991

Div ex patent US 5510151

JP 2722114	B2	37	H01L-021/205	Previous Publ. patent JP 3030419
------------	----	----	--------------	----------------------------------

JP 2819031	B2	53	C23C-016/50	Previous Publ. patent JP 3072082
------------	----	----	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 406690 A

Continuous microwave plasma CVD process for a moving substrate web (101) includes moving the web in a curving and projecting columnar fashion through a film-forming chamber (116) into which microwave energy (107,108) and deposition gas (113) is continuously supplied such that a film is continuously deposited on the inner surface of the columnar substrate.

The substrate is supported on a pair of transporting rollers (102,103) and the two ends of the substrate columnar portion are supported by transporting rings (104,105).

USE/ADVANTAGE - Esp. in prodn. of large scale solar cells of e.g. amorphous Si, and also image sensors, etc.. Allows continuous deposition of high quality films over a large area, with high gas utilisation efficiency and low cost; the microwave plasma can be applied uniformly over a large area and vol.. (108pp Dwg.No.1/17)

Abstract (Equivalent): EP 406690 B

A method for continuously forming a large area and lengthy functional deposited film by a microwave plasma CVD process, the method

comprising the steps of: continuously moving a substrate web (101) in the longitudinal direction; establishing a enclosed film-forming chamber (116) having a film forming space by curving and projecting the moving substrate web (101) to be the circumferential wall of the film forming chamber (116) on the way moving; introducing a film-forming raw material gas through a gas feed means (113) into the film-forming space; at the same time, radiating a microwave energy into the film-forming space by using a microwave applicator means (107,108) to generate microwave plasma in the film-forming space, whereby continuously forming a functional deposited film on the inner face of the continuously moving circumferential wall to be exposed to the microwave plasma, characterized in that during the step of establishing and projecting the moving substrate web (101) is projected to form a columnar portion to be the circumferential wall of the film forming space, and the microwave applicator means (107,108) is provided to at least one side face of the film forming chamber.

Dwg.1/17

Abstract (Equivalent): US 5714010 A

Continuous microwave plasma CVD process for a moving substrate web (101) includes moving the web in a curving and projecting columnar fashion through a film-forming chamber (116) into which microwave energy (107,108) and deposition gas (113) is continuously supplied such that a film is continuously deposited on the inner surface of the columnar substrate.

The substrate is supported on a pair of transporting rollers (102,103) and the two ends of the substrate columnar portion are supported by transporting rings (104,105).

USE/ADVANTAGE - Esp. in prodn. of large scale solar cells of e.g. amorphous Si, and also image sensors, etc.. Allows continuous deposition of high quality films over a large area, with high gas utilisation efficiency and low cost; the microwave plasma can be applied uniformly over a large area and vol..

Dwg.1/17

US 5510151 A

A method for continuously forming a functional deposited film by a microwave plasma chemical vapor deposition process, which comprises: continuously moving a substrate web supported by an internal supporting means in the longitudinal direction while guiding the substrate web by means of a guiding and internal supporting means for the substrate web; establishing an enclosed film-forming chamber having a film-forming space by curving and projecting the moving substrate web by means of the guiding and internal supporting means to form a columnar portion to be the cylindrical wall of the film-forming chamber and; introducing a film-forming raw material gas through a gas feed means into the film-forming space while simultaneously radiating microwaves using a microwave applicator means into the film-forming space and directing the microwaves in a direction that is parallel to a width direction of the substrate web and perpendicular to the circumference of the cylindrical wall of the film-forming chamber to generate a microwave plasma in the film-forming space, the plasma being confined in the film-forming space and maintaining the film-forming space at a pressure which is lower than atmospheric pressure such that the inside of the film-forming chamber communicates with the space outside the film-forming chamber, thereby continuously forming a functional deposited film on the inner face of the continuously moving cylindrical wall which is exposed to the plasma.

(Dwg.0/17)

Title Terms: CONTINUOUS; MICROWAVE; PLASMA; CVD; PROCESS; MOVE; AREA; SUBSTRATE; THROUGH; MICROWAVE; DISPOSITION; CHAMBER; PROJECT; COLUMN; FASHION

Derwent Class: L03; M13; U11; U12

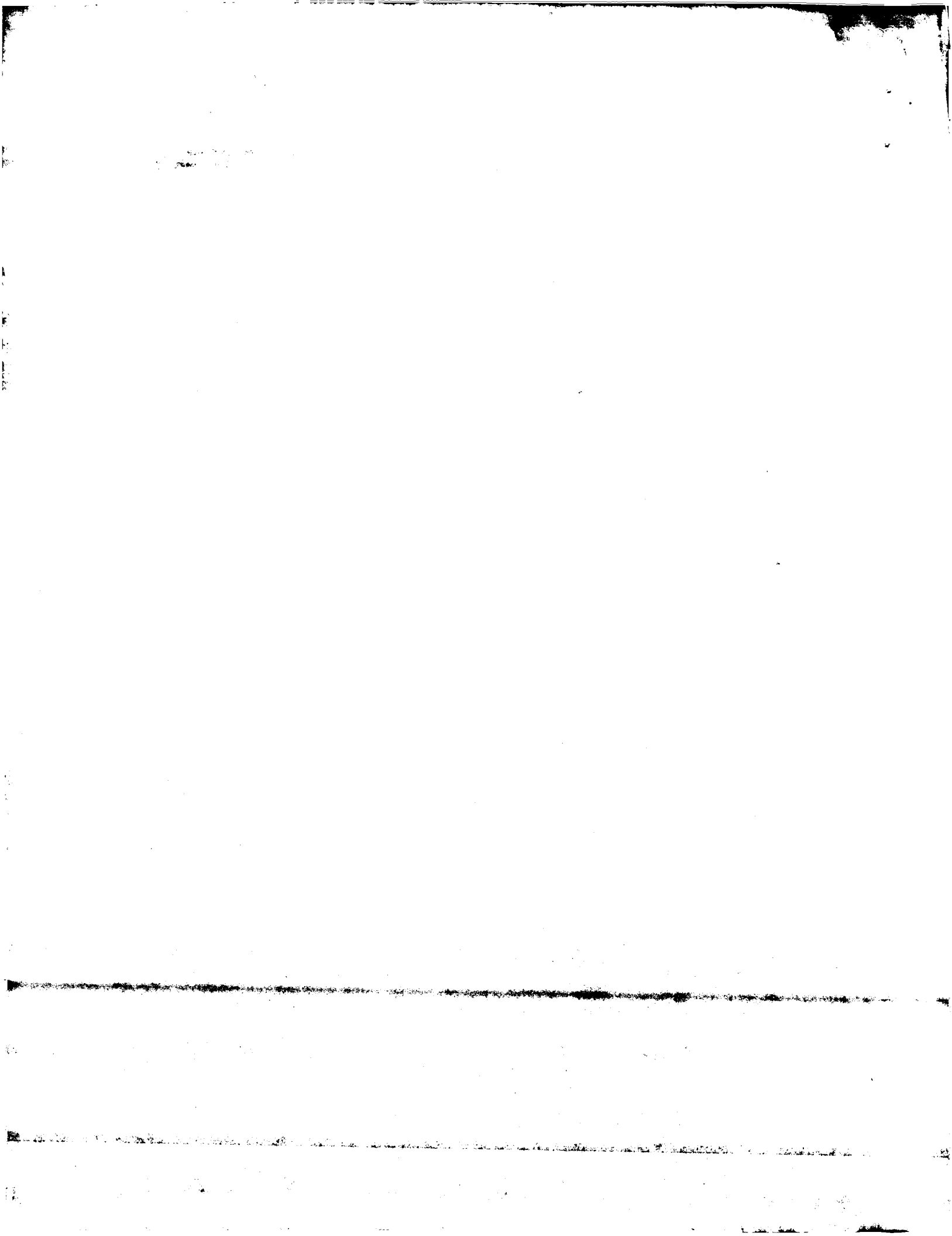
International Patent Class (Main): C23C-016/00; C23C-016/50; H01L-021/205; H01L-031/20

International Patent Class (Additional): C23C-016/24; C23C-016/54; H01L-021/20; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E05B; L04-C01B; M13-E02; M13-E07

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01B; U11-C01C; U11-C01J2; U12-A02A3



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2819031号

(45) 発行日 平成10年(1998)10月30日

(24) 登録日 平成10年(1998) 8月28日

(51) Int.Cl.⁹
C 2 3 C 16/50

識別記号

F 1
C 2 3 C 16/50

請求項の数41(全 53 頁)

(21) 出願番号 特願平1-207851
(22) 出願日 平成1年(1989) 8月14日
(65) 公開番号 特開平3-72082
(43) 公開日 平成3年(1991) 3月27日
審査請求日 平成7年(1995)11月30日

(73) 特許権者 999999999
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 金井 正博
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 荻上 豊規

審査官 北村 明弘

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁸, D B名)
C23C 16/00 - 16/56

(54) 【発明の名称】 マイクロ波プラズマCVD法により大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 長手方向に帯状部材を移動せしめ、その中途で前記帯状部材上を側壁とする成膜空間を形成し、該形成された成膜空間内にガス供給手段を介して堆積膜形成用原料ガスを導入し、同時に、該成膜空間の両側からマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して平行な方向に放射させるようにしたマイクロ波アプリアター手段により、該マイクロ波エネルギーを該成膜空間内に放射させてマイクロ波プラズマを該成膜空間内に生起せしめ、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御しながら、該マイクロ波プラズマに曝される前記側壁を構成する該帯状部材上に堆積膜を形成することを特徴とするマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

2

形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に、前記帯状部材の長手方向に間隙を残して該帯状部材を湾曲させて前記成膜空間の側壁を形成する請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項3】 前記マイクロ波アプリアター手段を前記端面に垂直方向に配設し、前記マイクロ波エネルギーを前記側壁と平行な方向に放射させる請求項1に記載の堆積膜形成方法。

10 【請求項4】 前記プラズマ電位は、前記帯状部材から分離されたバイアス手段を介して制御される請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項5】 前記バイアス印加手段を少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、

3

項4に記載の堆積膜形成方法。

【請求項6】前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理が施されている請求項5に記載の堆積膜形成方法。

【請求項7】前記バイアス電圧は直流、脈流又は交流である請求項5に記載の堆積膜形成方法。

【請求項8】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねている請求項5に記載の堆積膜形成方法。

【請求項9】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段から分離して配設されている請求項5に記載の堆積膜形成方法。

【請求項10】前記バイアス印加手段は、単数又は複数のバイアス棒で構成されている請求項9に記載の堆積膜形成方法。

【請求項11】前記プラズマ電位は前記帯状部材に印加するバイアス電圧によって制御される請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項12】前記ガス供給手段は設置電位とし、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設されている請求項11に記載の堆積膜形成方法。

【請求項13】前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分は導電処理が施されている請求項12に記載の堆積膜形成方法。

【請求項14】前記マイクロ波エネルギーをマイクロ波アプリアクター手段の先端部分に設けられたマイクロ波透過性部材を介して放射させるようにする請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項15】前記マイクロ波透過性部材にて、前記マイクロ波アプリアクター手段と、前記成膜空間との気密が保持されている請求項14に記載の堆積膜形成方法。

【請求項16】一方のマイクロ波アプリアクター手段より放射されるマイクロ波エネルギーが他方のマイクロ波アプリアクター手段に受信されないように配置されている請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項17】前記成膜空間内に放射されたマイクロ波エネルギーが、前記成膜空間外へ漏洩しないようにされている請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項18】前記成膜空間内に導入された堆積膜形成用原料ガスを前記歪曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間で前記帯状部材の長手方向に残された間隙より排気されるようにしている請求項2に記載の堆積膜形成方法。

【請求項19】前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には少なくとも導電処理が施されている請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項20】長手方向に帯状部材を移動せしめその途中で前記帯状部材上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置であって、該帯状部材を支持するため長手方向にそれら

4

ーラーの組によって送り出し機構から巻き取り機構に長手方向に移動する途中に設けられ、該帯状部材が壁として機能して形成される成膜空間を形成するため該帯状部材を支持する成膜空間形成手段、マイクロ波の進行方向に対して平行な方向にマイクロ波エネルギーを導入して前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを発生するため、該成膜空間の対向する両側面のそれぞれに接続されたマイクロ波アプリアクター手段、前記成膜空間内部を排気するための排気手段、前記成膜空間内に堆積膜形成原料ガスを導入するためのガス供給手段、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段、前記帯状部材を加熱あるいは冷却するための温度制御手段、及び該マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

【請求項21】前記成膜空間形成手段は前記ローラーの組と該ローラーの間に配された支持搬送リングからなる請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項22】前記ローラーは前記帯状部材を湾曲させる湾曲部形成手段を構成し、該湾曲部形成手段を、少なくとも一組以上の、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とで構成し、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記成膜空間が設けられる請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項23】前記ローラーの組は少なくとも一対の支持・搬送用ローラーを有し、該支持・搬送用ローラーは湾曲部形成手段を構成するとともに、該湾曲部形成手段は支持・搬送用リングを有する請求項22に記載の堆積膜形成装置。

【請求項24】前記バイアス印加手段は前記帯状部材から分離して配設されている請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項25】前記バイアス印加手段の少なくとも一部が前記マイクロ波プラズマに接するように配設されている請求項24に記載の堆積膜形成装置。

【請求項26】前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する部分に導電処理が施されている請求項25に記載の堆積膜形成装置。

【請求項27】前記バイアス印加手段にバイアス電圧を供給する手段を有する請求項26に記載の堆積膜形成装置。

【請求項28】前記バイアス電圧を供給する手段は直流、脈流又は交流電圧を発生する請求項27に記載の堆積膜形成装置。

【請求項29】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段の一部である請求項25に記載の堆積膜形成装置。

【請求項30】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段から分離して配設される請求項25に記載の堆積膜形成装置。

棒を有する請求項30に記載の堆積膜形成装置。

【請求項32】前記バイアス印加手段は一つのバイアス棒を有する請求項30に記載の堆積膜形成装置。

【請求項33】前記バイアス印加手段は帯状部材を兼ねる請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項34】前記ガス供給手段が接地され、少なくとも該ガス供給手段の一部が前記帯マイクロ波プラズマに接するように配されている請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項35】前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分は導電性を有する請求項33に記載の堆積膜形成装置。

【請求項36】前記マイクロ波アプリアケター手段は前記端面に垂直に配設されている請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項37】前記マイクロ波アプリアケター手段の先端部分には、前記成膜空間と前記マイクロ波アプリアケター手段との気密分離を行ない、かつ、前記マイクロ波アプリアケター手段から放射されるマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内へ透過せしめるマイクロ波透過性部材が配設されている請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項38】前記マイクロ波アプリアケター手段には方形又は楕円導波管を介してマイクロ波エネルギーが伝送される請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項39】前記マイクロ波アプリアケター手段に接続される前記方形又は楕円導波管の長辺を含む面同士、長軸を含む面同士、または長辺を含む面と長軸を含む面同士が互いに平行にならないように配設されている請求項38に記載の堆積膜形成装置。

【請求項40】前記方形及び／又は楕円導波管の長辺を含む面及び／又は長軸を含む面と、前記ローラーの組の中心軸を含む面とのなす角度が垂直にならないように前記アプリアケター手段が配設されている請求項39に記載の堆積膜形成装置。

【請求項41】前記ローラーの組は少なくとも一対の支持・搬送用ローラーを有する請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大面積に亘って均一なマイクロ波プラズマを生起させ、これにより引き起されるプラズマ反応により、原料ガスを分解、励起させることによって大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置に関する。

更に詳しくは、前記原料ガスの利用効率を飛躍的に高め、且つ高速で均一性の良い機能性堆積膜を大面積に亘って連続的に形成することが出来る方法及び装置であって、具体的には光起電力素子等の大面積薄膜半導体デバイスの量産化を低コストで実現させ得るものである。

近年、全世界的に電力需要が急激に増大し、そうした需要をまかなうべく電力生産が活発化するに及んで環境汚染の問題が深刻化して来ている。

因に、火力発電に代替する発電方式として期待され、すでに実用期に入ってきている原子力発電においては、チェルノブイリ原子力発電所事故に代表されるように重大な放射能汚染が人体に被害を与えると共に自然環境を侵す事態が発生し、原子力発電の今後の普及が危ぶまれ、現実に原子力発電所の新設を禁止する法令を定めた国さえ出て来ている。

又、火力発電にしても増大する電力需要をまかなう上から石炭、石油に代表される化石燃料の使用量は増加の一途をたどり、それにつれて排出される二酸化炭素の量が増大し、大気中の二酸化炭素等の温室効果ガス濃度を上昇させ、地球温暖化現象を招き、地球の年平均気温は確実に上昇の一途をたどっており、IEA (International Energy Agency) では2005年までに二酸化炭素の排出量を20%削減することを提言している。

こうした背景のある一方、開発途上国における人口増加、そして、それに伴う電力需要の増大は必至であり、先進諸国における今後更なる生活様式のエレクトロニクス化の促進による人口一人当りの電力消費量の増大と相まって、電力供給問題は地球規模で検討されねばならない状況になってきている。

このような状況下で、太陽光を利用する太陽電池による発電方式は、前述した放射能汚染や地球温暖化等の問題を惹起することはなく、また、太陽光は地球上至るところに降り注いでいるためエネルギー源の偏在が少なく、さらには、複雑な大型の設備を必要とせず比較的高い発電効率が得られる等、今後の電力需要の増大に対しても、環境破壊を引き起こすことなく対応できるクリーンな発電方式として注目を集め、実用化に向けて様々な研究開発がなされている。

ところで、太陽電池を用いる発電方式については、それを電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する太陽電池が、光電変換効率が十分に高く、特性安定性に優れたものであり、且つ大量生産し得るものであることが基本的に要求される。

因に、一般的な家庭において必要な電力を賄うには、一世帯あたり3kW程度の出力の太陽電池が必要とされる。ところ、その太陽電池の光電変換効率が例えば10%程度であるとする、必要な出力を得るための前記太陽電池の面積は30m²程度となる。そして、例えば十万世帯の家庭において必要な電力を供給するには3,000,000m²といった面積の太陽電池が必要となる。

こうしたことから、容易に入手できるシラン等の気体状の原料ガスを使用し、これをグロー放電分解して、ガラスや金属シート等の比較的安価な基板上にアモルファスシリコン等の半導体薄膜を堆積させることにより作製

用いて作製される太陽電池に比較して低コストで生産ができる可能性があるとして注目され、その製造方法について各種の提案がなされている。

太陽電池を用いる発電方式にあつては、単位モジュールを直列又は並列に接続し、ユニット化して所望の電流、電圧を得る形式が採用されることが多く、各モジュールにおいては断線やショートが生起しないことが要求される。加えて、各モジュール間の出力電圧や出力電流のばらつきのないことが重要である。こうしたことから、少なくとも単位モジュールを作製する段階でその最大の特性決定要素である半導体層そのものの特性均一性確保されていることが要求される。そして、モジュール設計をし易くし、且つモジュール組立工程の簡略化できるようにする観点から大面積に亘って特性均一性の優れた半導体堆積膜が提供されることが太陽電池の量産性を高め、生産コストの大幅な低減を達成せしめるについて要求される。

太陽電池については、その重要な構成要素たる半導体層は、いわゆるpn接合、pin接合等の半導体接合がなされている。それらの半導体接合は、導電型の異なる半導体層を順次積層したり、一導電型の半導体層中に異なる導電型のドーパントをイオン打込み法等によって打込んだり、熱拡散によって拡散させたりすることにより達成される。

この点を、前述した注目されているアモルファスシリコン等の薄膜半導体を用いた太陽電池についてみると、その作製においては、ホスフィン (PH_3)、ジボラン (B_2H_6) 等のドーパントとなる元素を含む原料ガスを主原料ガスであるシラン等に混合してグロー放電分解することにより所望の導電型を有する半導体膜が得られ、所望の基板上にこれらの半導体膜を順次積層形成することによって容易に半導体接合が達成できることが知られている。そしてこのことから、アモルファスシリコン系の太陽電池を作製するにつれて、その各々の半導体層形成用の独立した成膜室を設け、該成膜室にて各々の半導体層の形成を行う方法が提案されている。

因に、米国特許第4,400,409号明細書には、ロール・ツー・ロール (Roll to Roll) 方式を採用した連続プラズマCVD装置が開示されている。この装置によれば、複数のグロー放電領域を設け、所望の幅の十分に長い可撓性の基板を、該基板が前記各グロー放電領域を順次貫通する経路に沿って配置し、前記各グロー放電領域において必要とされる導電型の半導体層を堆積形成しつつ、前記基板をその長手方向に連続的に搬送せしめることによって、半導体接合を有する素子を連続形成することができるとされている。なお、該明細書においては、各半導体層形成時に用いるドーパントガスが他のグロー放電領域へ拡散、混入するのを防止するにはガスゲートが用いられている。具体的には、前記各グロー放電領域同志を、スリット状の分離通路によって相互に公断し、

に該分離通路に例えば Ar , H_2 等の掃気用ガスの流れを形成させる手段が採用されている。こうしたことからこのロール・ツー・ロール方式は、半導体素子の量産に適する方式であると言えよう。

しかしながら、前記各半導体層の形成はRF (ラジオ周波数) を用いたプラズマCVD法によって行われるところ、連続的に形成される膜の特性を維持しつつその膜堆積速度の向上を図るにはおのずと限界がある。即ち、例えば膜厚が高々5000Åの半導体層を形成する場合であっても相当長尺で、大面積にわたって常時所定のプラズマを生起し、且つ該プラズマを均一に維持する必要がある。ところが、そのようにするについては可成りの熟練を必要とし、その為に関係する種々のプラズマ制御パラメーターを一般化するのは困難である。また、用いる成膜用原料ガスの分解効率及び利用効率は高くはなく、生産コストを引き上げる要因の一つともなっている。

また他に、特開昭61-288074号公報には、改良されたロール・ツー・ロール方式を用いた堆積膜形成装置が開示されている。この装置においては、反応容器内に設置されたフレキシブルな連続シート状基板の一部にホロ様たるみ部を形成し、この中に前記反応容器とは異なる活性化空間にて生成された活性種及び必要に応じて他の原料ガスを導入し熱エネルギーにより化学的相互作用をせしめ、前記ホロ様たるみ部を形成しているシート状基板の内面に堆積膜を形成することを特徴としている。このようにホロ様たるみ部の内面に堆積を行うことにより、装置のコンパクト化が可能となる。さらに、あらかじめ活性化された活性種を用いるので、従来の堆積膜形成装置に比較して成膜速度を早めることができる。

ところが、この装置はあくまで熱エネルギーの存在下での化学的相互作用による堆積膜形成反応を利用したものであり、更なる成膜速度の向上を図るには、活性種の導入量及び熱エネルギーの供給量を増やすことが必要であるが、熱エネルギーを大量且つ均一に供給する方法や、反応性の高い活性種を大量に発生させて反応空間にロスなく導入する方法にも限界がある。

一方、最近注目されているのが、マイクロ波を用いたプラズマプロセスである。マイクロ波は周波数帯が短いため従来のRFを用いた場合よりもエネルギー密度を高めることが可能であり、プラズマを効率良く発生させ、持続させることに適している。

例えば、米国特許第4,517,223号明細書及び同第4,504,518号明細書には、低下下でのマイクロ波グロー放電プラズマ内で小面積の基体上に薄膜を堆積形成させる方法が開示されているが、該方法によれば、低下下でのプロセス故、膜特性の低下の原因となる活性種のポリマリゼーションを防ぎ高品質の堆積膜が得られるばかりでなく、プラズマ中でのポリシラン等の粉末の発生を抑え、且つ、堆積速度の飛躍的向上が図れるとされている。

ての具体的開示はなされていない。

一方、米国特許第4,729,341号明細書には、一対の放射型導波管アプリーケーターを用いた高パワープロセスによって、大面積の円筒形基体上に光導電性半導体薄膜を堆積形成させる低圧マイクロ波プラズマCVD法及び装置が開示されているが、大面積基体としては円筒形の基体、即ち、電子写真用光受容体としてのドラムに限られており、大面積且つ長尺の基体への適用はなされていない。

また、堆積膜の製造工程はバッチ式であって、一回の仕込みで形成される堆積膜の量は限られており、大面積の基体上に大量に堆積膜を連続して形成する方法に関する開示はない。

ところで、マイクロ波を用いたプラズマはマイクロ波の波長が短いとエネルギーの不均一性が生じやすく大面積化に対しては、解決されねばならない問題点が種々残されている。

例えば、マイクロ波エネルギーの均一化に対する有効な手段として遅波回路の利用があるが、該遅波回路にはマイクロ波アプリーケーターの横方向への距離の増加に伴いプラズマへのマイクロ波結合の急激な低下が生じるといった独特の問題点を有している。そこで、この問題点を解決する手段として、被処理体と遅波回路との距離を変える基体の表面近傍でのエネルギー密度を均一にする方法が試みられている。例えば、米国特許第3,814,983号明細書及び同第4,521,717号明細書には、そうした方法が開示されている。そして前者においては、基体に対してある角度に遅波回路を傾斜させる必要性があることが記載されているが、プラズマに対するマイクロ波エネルギーの伝達効率の満足のものではない。また、後者

にあっては、基体とは平行な面内に、非平行に2つの遅波回路を設けることが開示されている。即ち、マイクロ波アプリーケーターの中央に垂直な平面同志が、被処理基板に平行な面内で、且つ基板の移動方向に対して直角な直線上で互いに交わるように配置することが望ましいこと、そして2つのアプリーケーター間の干渉を避けるため、アプリーケーター同志を導波管のクロスバーの半分の長さだけ基体の移動方向に対して横にずらして配設することのそれぞれが開示されている。

また、プラズマの均一性（即ち、エネルギーの均一性）を保持するようにするについての提案がいくつかなされている。それらの提案は、例えば、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・テクノロジー（Journal of Vacuum Science Technology）B-4（1986年1月～2月）295頁～298頁および同誌のB-4（1986年1月～2月）126頁～130頁に記載された報告に見られる。これらの報告によれば、マイクロ波プラズマ・ディスク・ソース（MPDS）と呼ばれるマイクロ波リアクタが提案されている。即ち、プラズマは円板状あるいはタブレット

数となっているとしている。そしてそれら報告は次のような内容を開示している。即ち、まず、プラズマ・ディスク・ソースをマイクロ波周波数によって変化させることができるという点にある。ところが、2.45GHzで作動できるように設計したマイクロ波プラズマ・ディスク・ソースにおいては、プラズマの閉じ込め直径はたかだか10cm程度であり、プラズマ体積にしてもせいぜい118cm³程度であって、大面積化とは到底言えない。また、前記報告は、915MHzという低い周波数で作動するように設計したシステムでは、周波数を低くすることで約40cmのプラズマ直径、及び2000cm³のプラズマ体積が与えられるとしている。前記報告は更に、より低い周波数、例えば、400MHzで作動させることにより1mを超える直径まで放電を拡大できるとしている。ところがこの内容を達成する装置となると極めて高価な特定のものが要求される。

即ち、マイクロ波の周波数を低くすることで、プラズマの大面積化は達成できるが、このような周波数域での高出力のマイクロ波電源は一般化されてはいなく、入手困難であり人手出来得たとしても極めて高価である。そしてまた、周波数可変式の高出力のマイクロ波電源は更に入手困難である。

同様に、マイクロ波を用いて高密度プラズマを効率的に生成する手段として、空洞共振器の周囲に電磁石を配置し、ECR（電子サイクロトロン共鳴）条件を成立させる方法が特開昭55-141729号公報及び特開昭57-133636号公報等により提案されており、また学会等ではこの高密度プラズマを利用して各種の半導体薄膜が形成されることが多数報告されており、すでにこの種のマイクロ波ECRプラズマCVD装置が市販されるに至っている。

ところが、これらのECRを用いた方法においては、プラズマの制御に磁石を用いているため、マイクロ波の波長に起因するプラズマの不均一性に、更に、磁界分布の不均一性も加わって、大面積の基体上に均一な堆積膜を形成するのは技術的に困難とされている。また、大面積化のため装置を大型化する場合には、おのずと用いる電磁石も大型化し、それに伴う重量及びスペースの増大、また、発熱対策や大電流の直流安定化電源の必要性等実用化に対しては解決されねばならない問題が種々残されている。

更に、形成される堆積膜についても、その特性は従来のRFプラズマCVD法にて形成されるものと比較して同等と言えるレベルには至っておらず、また、ECR条件の成立する空間で形成される堆積膜とECR条件外のいわゆる発散磁界空間で形成される堆積膜とでは特性及び堆積速度が極端に異なるため、特に高品質、均一性が強く要求される半導体デバイスの作製に適している方法とは言えない。

前述の米国特許第4,517,223号明細書及び同第4,729,3

11

非常に低い圧力を維持する必要があることが開示されている。即ち、堆積速度を早めたり、ガス利用効率を高めるためには低圧下でのプロセスが必要不可欠であるとしている。しかしながら、高堆積速度、高ガス利用効率、高パワー密度及び低圧の関係を維持するには、前述の特許に開示された遅波回路及び電子サイクロトロン共鳴法のいずれをしても十分とは言えないものである。

従って、上述したマイクロ波手段の持つ種々の問題点を解決した新規なマイクロ波プラズマプロセスの早期提供が望まれている。

ところで、薄膜半導体は前述した太陽電池用の用途の他にも、液晶ディスプレイの画素を駆動するための薄膜トランジスタ(TFT)や密着型イメージセンサー用の光電変換素子及びブイッチング素子等大面積又は長尺であることが必要な薄膜半導体デバイス作製用にも好適に用いられ、前記画像入出力装置用のキーコンポーネントとして一部実用化されているが、高品質で均一性良く高速で大面積化できる新規な堆積膜形成法の提供によって、更に広く一般に普及されるようになることが期待されている。

〔発明の目的〕

本発明は、上述のごとき従来の薄膜半導体デバイス形成方法及び装置における諸問題を克服して、大面積に亘って均一に、且つ高速で高品質の機能性堆積膜を形成する新規な方法及び装置を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、帯状部材上に連続して高品質の機能性堆積膜を形成する方法及び装置を提供することにある。

本発明の更なる目的は、堆積膜形成用の原料ガスの利用効率を飛躍的に高めると共に、薄膜半導体デバイスの量産化を低コストで実現し得る方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、大面積、大容積に亘ってほぼ均一なマイクロ波プラズマを生起させる方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、大面積、大容積に亘って生起させたマイクロ波プラズマのプラズマ電位を均一に再現性良く、安定して制御する方法及び装置を提供することにある。

本発明の更なる目的は、マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御することにより、高品質で、特性均一性に優れた機能性堆積膜を形成させるための新規な方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、比較的幅広で長尺の基板上に連続して安定性良く、高効率で高い光電変換効率の光起電力素子を形成するための新規な方法及び装置を提供するものである。

〔発明の構成・効果〕

12

おける上述の諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成すべく鋭意研究を重ねたところ、帯状部材を湾曲開始端形成用の支持・搬送用ローラー湾曲部形成用の支持・搬送用リング、及び湾曲終了端形成用の支持・搬送用ローラーを介し、前記支持・搬送用ローラー同志の間には隙間を残して湾曲させ、前記帯状部材を側壁とした柱状の成膜室を形成し、前記成膜室の両端面にはマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して平行な方向に放射させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段を対向して一対配設し、更に、前記成膜室内に堆積膜形成用の原料ガスを導入し、前記一対の支持・搬送用ローラー同志の間に残された隙間より排気して前記成膜室内の圧力を所定の減圧下に保持し、前記マイクロ波アプリケーション手段よりマイクロ波エネルギーを前記側壁とはほぼ平行に放射せしめ、更に、前記帯状部材とは分離して配設したバイアス印加手段にバイアス電圧を印加せしめたところ、前記成膜空間内において前記帯状部材の幅方向にはほぼ均一なマイクロ波プラズマを生起でき、且つそのプラズマ電位を制御し得るという知見を得た。

本発明は、上述の知見に基づき更に検討を重ねた結果完成に至ったものであり、下述するところを骨子とするマイクロ波プラズマCVD法により大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置を包含する。

本発明の方法は、以下のとおりのものである。即ち、長手方向に帯状部材を移動せしめ、その途中で前記帯状部材上を側壁とする成膜空間を形成し、該形成された成膜空間内にガス供給手段を介して堆積膜形成用原料ガスを導入し、同時に、該成膜空間の両側からマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して平行な方向に放射させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段により、該マイクロ波エネルギーを該成膜空間内に放射させてマイクロ波プラズマを該成膜空間内に生起せしめ、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御しながら、該マイクロ波プラズマに曝される前記側壁を構成する該帯状部材上に堆積膜を形成することを特徴とするマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜形成方法である。

本発明の方法においては、前記移動する帯状部材はその中途において、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に隙間を残して該帯状部材を湾曲させて前記成膜空間の側壁を成すようにされる。

そして、前記帯状部材を側壁として形成される柱状の成膜空間の両端面のうち、片側又は両側に配設される、少なくとも1つ以上の前記マイクロ波アプリケーション手段を介して、前記マイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射させるようにする。

また、前記マイクロ波アプリケーション手段は前記端面に垂直方向に配設し、前記マイクロ波エネルギーを前記

本発明の方法においては、前記プラズマ電位は、前記帯状部材から分離されたバイアス印加手段を介して制御するようにする。

そして、前記バイアス印加手段は、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、前記バイアス印加手段にバイアス電圧を印加させるようにするが、前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施すようにする。

更に、前記バイアス電圧としては直流、脈流及び／又は交流が好適に用いられる。

本発明の方法においては、前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねるようにしても良いし、前記ガス供給手段から分離して配設するようにしても良い。

そして、前記バイアス印加手段は、単数又は複数のバイアス棒で構成させるようにする。

本発明の方法においては、前記プラズマ電位は前記帯状部材に印加するバイアス電圧によって制御するようにしても良く、前記ガス供給手段は接地電位とし、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するよう

に配設するようにする。

そして、前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施すようにする。

本発明の方法においては、前記マイクロ波エネルギーを前記マイクロ波アプリアケータ手段の先端部分に設けられたマイクロ波透過性部材を介して放射させるようにする。

そして、前記マイクロ波透過性部材にて前記マイクロ波アプリアケータ手段と前記成膜空間との気密を保持させるようにする。

また、前記マイクロ波アプリアケータ手段を、前記両端面において互いに対向して配設させる場合には、一方のマイクロ波アプリアケータ手段より放射されるマイクロ波エネルギーが他方のマイクロ波アプリアケータ手段にて受信されないように配置する。

本発明の方法において、前記柱状の成膜空間内に放射されたマイクロ波エネルギーは、前記成膜空間外へ漏洩しないようにする。

また、前記成膜空間内に導入された堆積膜形成用原料ガスは、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間で前記帯状部材の長手方向に残された間隙より排気するようにする。

本発明の方法において、前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には少なくとも導電処理を施すようにする。

更に、本発明の装置は、次のとおりのものである。即ち、長手方向に帯状部材を移動せしめその途中で前記帯状部材上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置であって、

の空間を空けて互いに平行に配されているローラーの組によって送り出し機構から巻き取り機構に長手方向に移動する途中に設けられ、該帯状部材が壁として機能して形成される成膜空間を形成するため該帯状部材を支持する成膜空間形成手段、マイクロ波の進行方向に対して平行な方向にマイクロ波エネルギーを導入して前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを発生するため、該成膜空間の対向する両側面のそれぞれに接続されたマイクロ波アプリアケータ手段、前記成膜空間内部を排気するための排気手段、前記成膜空間内に堆積膜形成原料ガスを導入するためのガス供給手段、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段、前記帯状部材を加熱あるいは冷却するための温度制御手段、及び該マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置である。

本発明の装置において、前記湾曲部形成手段は、少なくとも一組以上の、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とで構成され、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段とを、前記帯状部材の長手方向に間隙を残して配設される。

なお、前記湾曲部形成手段は、少なくとも一対の支持・搬送用ローラーと支持・搬送用リングとで構成され、前記一対の支持・搬送用ローラーは前記帯状部材の長手方向に間隙を残して平行に配設される。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段を前記帯状部材から分離して配設する。

そして、前記バイアス印加手段は、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、前記バイアス印加手段にバイアス電圧を印加させるようにするが、前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理が施される。

更に、前記バイアス電圧としては直流、脈流及び／又は交流が好適に用いられる。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねても良いし、前記ガス供給手段から分離して配設されても良い。

前記バイアス印加手段は単数又は複数のバイアス棒で構成される。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段は前記帯状部材を兼ねて配設する場合には、前記ガス供給手段を接地し、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設する。

そして、前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施す。

本発明の装置において、前記帯状部材を側壁として形成される柱状の成膜室の両端面のうち片側又は両側に、少なくとも1つ以上の前記マイクロ波アプリアケータ手

そして、前記マイクロ波アプリケータ手段は、前記端面に垂直方向に配設される。

本発明の装置において、前記マイクロ波アプリケータ手段の先端部分には、前記成膜室と前記マイクロ波アプリケータ手段との気密分離を行い、且つ、前記マイクロ波アプリケータから放射されるマイクロ波エネルギーを前記成膜室内へ透過せしめるマイクロ波透過性部材が配設される。

本発明の装置において、前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には、少なくとも導電性処理が施される。

本発明の装置において、前記マイクロ波アプリケータ手段には方形及び／又は楕円導波管を介してマイクロ波エネルギーが伝送される。

そして、前記マイクロ波アプリケータ手段を前記成膜室の両端面において互いに対向して配設させる場合には、前記マイクロ波アプリケータ手段に接続される前記方形及び／又は楕円導波管の長辺を含む面同志、長軸を含む面同志、又は長辺を含む面と長軸を含む面同志が互いに平行とならないよう配設される。

また、前記方形及び／又は楕円導波管の長辺を含む面及び／又は長軸を含む面と、前記一對の支持搬送用ローラーの中心軸を含む面とのなす角度が垂直とならないよう配設される。

以下、本発明者らが本発明を完成させるにあたり行った実験について詳しく説明する。

〔実験〕

本発明の装置を用いて、帯状部材上に高品質の機能性堆積膜を均一に形成するための、マイクロ波プラズマの生起条件について種々実験を行ったので、以下に詳述する。

実験例1

本実験例においては、後述する装置例2で示す装置を用い、また、後述する製造例1で説明する手順でマイクロ波プラズマを生起させ、一對の導波管111,112の取り付け角度の違いによるマイクロ波プラズマの安定性及びマイクロ波の成膜室外への漏洩度等について検討を行った。

第6図に方形導波管111,112の取り付け角度の説明用の模式的断面概略図を示した。

実線で示した方形導波管111と点線で示した方形導波管とは成膜室116の両端面に対向して配設されたマイクロ波アプリケータ（不図示）に接続されており、例えば、方形導波管111は図面手前側、方形導波管112は奥側に配設されている。○は湾曲形状の中心であり、A-A'は支持・搬送用ローラー102と103との中心軸を含む面を表しており、これに垂直な面をH-H'とする。そして、方形導波管111の長辺を含む面に平行な面B-B'とH-H'とのなす角度を θ とし、これを方形導波

辺を含む面に平行な面C-C'とH-H'とのなす角度を θ_2 とし、これを方形導波管112の取り付け角度とする。ここで、方形導波管111,112の取り付け角度 θ_1, θ_2 が各々 180° を超える場合には、 180° 以下の場合のH-H'に対する対称配置となる故、その配置関係は 180° 以下の場合と同等である。勿論、 θ_1 と θ_2 とは相互に入れ替えても、対向している故、やはり配置関係は同等である。

本発明において、支持・搬送用ローラー102,103とで限定される帯状部材の湾曲端間距離を間隙Lと定義する。

第1表に示すマイクロ波プラズマ放電条件にて、第2表に示す種々の θ_1, θ_2 の組み合わせ条件におけるマイクロ波プラズマの安定性等について実験、評価を行った。

なお、マイクロ波の漏洩度は支持・搬送用ローラー102,103の間隙部分より5cm程度離れた場所にマイクロ波検知器を設けて評価を行った。

評価結果は第2表に示すとおりであった。

これらの結果から、マイクロ波アプリケータへの方形導波管の取り付け角度を変えることによって、マイクロ波プラズマの安定性及びマイクロ波の成膜室外への漏洩度が大きく変化することが判った。具体的には、 θ_1 及び／又は θ_2 が 0° の場合には、マイクロ波の漏れ量が最も大きく、放電状態も不安定であり、 15° 程度ではマイクロ波の漏れ量が小さくはなるものの、放電状態は不安定である。また、 30° 以上では、マイクロ波の漏れは無くなり放電状態は安定した。ただし、 θ_1 と θ_2 とがなす角度が 0° 又は 180° すなわち、方形導波管の長辺を含む面が互いに平行な配置となる場合には、マイクロ波の漏れ量にかかわらず、発振異常による電源ノイズが大きくなり、放電が不安定になる。なお、この放電実験においては帯状部材101を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性については特に差異は認められなかった。

更に、マイクロ波プラズマ放電条件のうち、原料ガスの種類及び流量、マイクロ波電力、湾曲形状の内径、成膜室内圧等種々変化させた場合においても方形導波管の配置に起因するマイクロ波の漏れ量及び放電安定性等について特に差異は認められなかった。

実験例2

本実験例においては、実験例1と同様、装置例2で示した装置を用い、第6図で示した支持・搬送用ローラー102,103の間隙Lを変化させたときのマイクロ波プラズマの安定性及び膜厚分布への影響等について検討を行った。

間隙Lについては第3表に示した範囲で種々変化させて各々約10分間の放電を行った。その他のマイクロ波プ

し、方形導波管の取り付け角度 θ_1, θ_2 は共に45°に配置した。ただし、成膜室圧力の変化は、排気ポンプの能力は特に調整せず、間隙 L を大きくすることによってコンダクタンスが大きくなったために生じたものである。なお、帯状部材101の表面温度が250℃となるように温度制御機構106a～eを動作させ、帯状部材の搬送速度は35 cm/minとした。

第3表に、放電状態、膜厚分布等を評価した結果を示した。

なお、放電状態は目視にて、膜厚分布については、針

ステップ式膜厚計にて帯状部材の幅方向について10点ずつ、長手方向には20cmごとに測定し、その分布を評価した。

これらの結果から、排気ポンプの能力調整は行われず、間隙 L を変化させることによって、成膜室内の圧力が変化し、それにともない形成される堆積膜の膜厚分布が、特に帯状部材の幅方向について顕著に変化することが判った。また、方形導波管の取り付け角度を実験例1においてマイクロ波の漏れが起こらなかった配置にしても、間隙 L を大きくしすぎた場合には、やはりマイクロ波漏れが生ずることが判った。そして、間隙 L からのマイクロ波漏れが少なくなるのは間隙 L の寸法をマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下としたときであった。なお、帯状部材の長手方向での膜厚分布は、帯状部材を搬送している限りほぼ良好であった。

作製した試料の中で堆積速度が速く、膜厚分布が良好であった試料No. 4の堆積速度は約100 Å/secであった。また、用いた原料ガスの総流量に対して、帯状部材上に堆積された膜の量より計算される原料ガス利用効率

は55%であった。

更に、マイクロ波プラズマ放電条件のうち、マイクロ波電力、湾曲形状の内直径等について種々変化した場合において、膜厚分布及び放電安定性は若干の変化があるものの、間隙 L の大きさに起因する本質的な問題の解決手段とはなり得なかった。

実験例3

本実験例においては、実験例1と同様、装置例2で示した装置を用い、形成される湾曲形状の内直径を変化させたときのマイクロ波プラズマの安定性、膜厚分布等について検討を行った。湾曲形状の内直径については第4表に示した範囲で種々変化した以外は、第1表に示したマイクロ波プラズマ放電条件と同様とし、また、方形導波管の取り付け角度 θ_1, θ_2 は共に45°に配置した。なお、放電時間は各々10分間とし、帯状部材の表面温度は実験例2同様250℃とした。また、帯状部材の搬送速度は35cm/minとした。

第4表に、放電状態、膜厚分布等を評価した結果を示した。

ステップ式膜厚計にて帯状部材の幅方向について10点ずつ、長手方向には20cmごとに測定し、その分布を評価した。

これらの結果から、他の放電条件は変えず、湾曲形状の内直径を変化させることによって放電状態が変わり、形成される堆積膜の膜厚分布が、特に帯状部材の幅方向について顕著に変化することが判った。なお、帯状部材長手方向での膜厚分布は、帯状部材を搬送している限りほぼ良好であった。

更に、マイクロ波プラズマ放電条件のうち、マイクロ波電力、成膜室内の圧力等について種々変化した場合においても、それぞれのパラメーター変化によって、膜厚分布及び放電安定性が影響を受けることが判った。

実験例4

本実験例においては、実験例1と同様、装置例2で示した装置を用い、成膜室内の圧力は一定とし、原料ガス流量、マイクロ波電力を種々変化したときのマイクロ波プラズマの安定性等について検討を行った。成膜室圧力、原料ガス流量については、第5表に示した範囲で種々変化した以外は、第1表に示したマイクロ波プラズマ放電条件と同様とし、また、方形導波管の取り付け角度 θ_1, θ_2 は共に60°、60°に配置した。

第5表に、放電状態を評価した結果を示した。ここで、◎は放電安定、○は、微小のチラツキはあるが、ほぼ放電安定、△はややチラツキはあるが使用可能なレベルで放電安定の状態を表している。いずれの場合においても、マイクロ波電力を下げたり、成膜室圧力を下げたり、原料ガスとしてのH₂の流量を増やしたりした場合には放電が不安定となるか、放電が生起しなくなるほぼ限界値を表している。従って、逆にマイクロ波電力を上げたり、成膜室圧力を上げたり、原料ガスとしてのSiH₄の流量を増やしたりした場合には放電はより安定な状態となることが判った。なお、この放電実験においては帯状部材101を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性については特に差異は認められなかった。

実験例5

本実験例においては、実験例1と同様、装置例2で示した装置を用い、帯状部材の幅寸法を変えたときの、マイクロ波プラズマの安定性及び膜厚分布への影響等について検討を行った。

帯状部材の幅寸法については第6表に示した範囲で種々変化させて、各々10分間の放電を行った。その他のマイクロ波プラズマ放電条件については第1表に示したのと同様とし、方形導波管の種類はEIAJ, WR1-32に変え、取り付け角度 θ_1, θ_2 は共に60°、60°となるよう配置した。そして、帯状部材の表面温度は実験例2と同様250℃とし、搬送速度は50cm/minとした。

なお、試料No. 15～17についてはマイクロ波アプリケ

一対配設した。

第6表に放電状態、膜厚分布等を評価した結果を示した。評価方法は実験例2と同様とした。

これらの結果から、帯状部材の幅寸法が変わることにより、マイクロ波プラズマの安定性及び膜厚分布が変化することが判った。そして、片側からのマイクロ波電力の供給のみではマイクロ波プラズマの安定性が欠けたり、膜厚分布が大きくなる場合においても、マイクロ波アプリケーションを対向して一対設けることによっていずれも改善されることが判った。

また、マイクロ波プラズマ放電条件のうち、原料ガスの種類及び流量、マイクロ波電力、成膜室内圧等種々変化した場合には、それぞれのパラメーター変化によってマイクロ波プラズマの安定性及び膜厚分布が影響を受けることが判った。

実験例6

本実験例においては、後述する装置例7(第3図)で示す装置にて、隔離容器300内に第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備させ、ニッケル製のガス導入管を兼ねるバイアス印加管1103への直流バイアス印加電圧を変化させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜室への影響等について検討を行った。

バイアス印加電圧を、-300Vから+300Vまで10Vきざみで変化させた以外は、第1表に示したのと同様のマイクロ波プラズマ放電条件にてプラズマを生起させ、また、方形導波管の取り付け角度 θ_1, θ_2 は共に $45^\circ, 45^\circ$ に配置した。なお、帯状部材の表面温度は 250°C とし、搬送速度は 60cm/min. とした。また、各バイアス電圧を印加してからは10分間放電を維持させるようにした。

第12図にX軸にバイアス印加電圧、Y軸にバイアス電流値をとり、バイアス印加時におけるバイアス印加管と帯状部材との間の電流-電圧特性を求めた結果を示す。

同時に、直径 0.3mm 、長さ 3mm (露出部分)のタングステン線を用いたシングルプローブを用いた探針法により、バイアス印加時のプラズマ電位 V_b を測定し、バイアスを印加させない時のプラズマ電位 V_0 に対する変化率 $\Delta V_b (-V_b/V_0)$ を求めた結果を第13図に示す。なお、前記シングルプローブは前記帯状部材の湾曲部分のほぼ中央、且つ内表面よりほぼ 5cm のところに配設した。

これらの結果において、放電用の原料ガスの種類や流量によって変化はあるものの、概ねバイアス電圧を -200V 以下、又は $+200\text{V}$ 以上とした場合には、成膜室内でスパーク等の異常放電が発生し、安定した放電状態の維持は困難であった。

しかしながら、マイクロ波プラズマの放電条件が一定の時にはバイアス電圧の増加にともない電流-電圧特性はほぼ増加傾向の直線関係を示し、プラズマ電位もバイ

た。即ち、バイアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御することができた。

引き続き、帯状部材としてのSUS430BA薄板上に堆積形成された膜について $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の試料片を切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM(日立製作所S-900型)にて観察したところ、バイアス電圧が -300V 乃至 $+10\text{V}$ の範囲では数百 \AA ~数千 \AA 程度の表面荒れが目立ったが、 $+10\text{V}$ 乃至 -180V の範囲ではほぼバイアス電圧の増加に伴って膜表面が平滑化していく傾向が認められた。そして、 $+180\text{V}$ を超えた範囲では膜表面が再び荒れ始め、特に $+200\text{V}$ を超えて異常放電の多発した試料表面にはピンホールの発生も認められた。

また、マイクロ波電力が一定の条件下では SiH_4 等の電離断面積の大きい原料ガスの流量比が増加するのに伴い、電流-電圧特性の傾きは大きくなり、一方、 H_2 等の電離断面積の小さい原料ガスの流量比が増加するのに伴い、電流-電圧特性の傾きは小さくなることが判った。

比較実験例1

実験例6において、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管1103をニッケル製のものからアルミニウム製のものに変えた以外は同様の条件で電流-電圧特性を測定した。ところが、バイアス印加電圧を 0V から $+60\text{V}$ 程度まで上昇させていったところ、バイアス印加管1103は変形を始め、ついには溶断してしまうという現象が認められた。更に、バイアス印加管1103を銅製、真ちゅう製のものに変えて同様の測定を行ったところ、やはり前述と同様の現象が認められた。これらに対し、バイアス印加管1103をステンレス・スチール製、チタン製、バナジウム製、ニオブ製、タンタル製、モリブデン製、タングステン製等の高融点金属製、及びアルミナ・セラミックス管の表面にニッケル溶射を $800\mu\text{m}$ 行ったものに変えて同様の測定を行ったところ、ステンレス・スチール製のものをを用いた場合にはバイアス印加電圧が $+120\text{V}$ を超えるあたりで変形が認められ、やはりついには溶断してしまった以外は、他の材質のものをを用いた場合にはほぼ実験例6で得られたのと同様の測定結果が得られ、特に変形等の現象も認められなかった。

比較実験例2

実験例6において、帯状部材としてのSUS430BA薄板をPET(ポリエチレンテレフタレート)製シート(厚さ 0.8mm)に変えた以外は同様の条件で電流-電圧特性を測定した。ところが、バイアス印加電圧を正又は負のいずれの側に印加しても流れる電流値は、実験例6で得られたのとはほぼ同等の値を示したものの、成膜室内での異常放電の開始電圧が -100V 又は 100V 程度であった。目視によりその状態を観察したところ、スパークは前記バイアス印加管と帯状部材の支持・搬送用ローラーとの間で生じており、このスパークは用いた帯状部材が絶縁性故チャ

21

外では唯一導電性部材にて構成されている前記支持・搬送用ローラーに過剰の電流が流れているためであることが判った。

また、堆積形成された膜の表面状態を実験例6で行ったのと同様の方法にて観察、評価したところ、膜表面はバイアス印加電圧の違いによらず数百Å～数千Å程度の表面荒れが生じたままであった。

比較実験例3

実験例6において、成膜室内に配設されるガス導入管を兼ねるバイアス印加管1103の位置を、成膜室のほぼ中心軸近く(第6図、Oの位置)から、第6図中OH'、OH、OC、OC'の方向へ30mm、60mm、90mmと30mmづつずらせた以外は、同様の条件で電流-電圧特性を測定した。なお、OH'方向へは120mm、150mmの場合も同様に測定を行った。

その結果、OH'、OH、OC、OC'方向へ30mm、60mmずらせた場合には、実験例6と全く同様の結果が得られた。90mmずらせた場合には、スパーク等の異常放電の開始電圧がやや変化するものの、それ以外はやはり実験例6と同様の結果が得られた。一方、OH'方向へ120mm、150mmずらせた場合においては、そもそも成膜室内への原料ガスの供給が十分に行われないために、プラズマが安定して生起しないとの相まって、バイアス電圧を印加してもバイアス電流はほとんど流れず、プラズマ電位の制御は実施困難であることが判った。

実験例7

本実験例においては、実験例6で用いた構成の装置を用い、第7表に示す種々の波形及び周波数条件のバイアス電圧をバイアス印加管1103に印加させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜室への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例6と同様とした。

バイアス電圧はファンクション・ジェネレータ(ヒューレット・パッカード社製HP8116A)で発生させた種々の波形出力を精密電力増幅器(エヌエフ回路ブロック社製4500シリーズ及び特注品)にて増幅させたもの、又は自作の整流回路装置にて出力させたものを同軸ケーブルを介して、バイアス印加管1103に印加させた。

放電の状況、プラズマ電位の変化率、膜表面観察等により、プラズマ電位の制御性について評価を行った結果を第7表中に示す。これらの結果より、比較的広い周波数範囲においてバイアス電圧を印加することにより効果が認められることが判った。

更に、バイアス電圧の周波数を固定して最大振幅電圧を種々変化させた場合には、ほぼ実験例6と同様の傾向、即ち、直流電圧を変化させたときと同様の傾向が認められ、特に、最大振幅電圧の増加によりスパーク等の異常放電の発生頻度が増加した。

これらの結果より、バイアス印加管に直流電圧以外の

22

イアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例8

本実験例においては、バイアス印加手段を第11図(B)に示した構成に変えた以外は実験例6と同様の条件で電流-電圧特性を測定した。

その結果、実験例6とほぼ同様の結果が得られ、ガス導入管1105とバイアス棒1104とが独立に配設されていてもバイアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例9

本実験例においては、バイアス印加手段を第11図(C)に示した構成に変えた以外は実験例6と同様の条件で電流-電圧特性を測定した。

その結果、スパーク等の異常放電の開始電圧がやや変化し、その時には特に成膜室内の支持・搬送用リングと帯状部材との接触部分での異常放電の発生が認められた以外は、ほぼ実験例6と同様の結果が得られた。ただし、膜表面が平滑化するバイアス電圧は、実験例6の場合と全く逆の極性、即ち、-10V乃至-180Vの範囲であった。勿論、この電圧範囲内においてはプラズマは安定していた。

従って、帯状部材にバイアス電圧を印加し、成膜室内にガス導入管を兼ねるアース棒1105を配設することでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例10

本実験例においては、バイアス印加手段を第11図(D)に示した構成に変え、バイアス棒1104には実験例8と同様の条件で直流バイアス電圧を印加し、これとは独立にバイアス棒1106にはバイアス棒1104に印加した直流電圧の1/4の電圧を印加したときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例6と同様とした。

その結果、スパーク等の異常放電の発生頻度が減少し、プラズマの安定性が向上した以外はほぼ実験例6と同様の結果が得られた。

従って、成膜室内に複数のバイアス棒を配設し、夫々独立にバイアス電圧を印加させることで、プラズマ電位を容易に、安定して再現性よく制御できることが判った。

実験例11

本実験例においては、実験例10にてバイアス棒1104に印加するバイアス電圧を直流電圧に変えて、実験例7で実施したのと同様の種々の波形及び周波数のバイアス電圧を印加させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例6と同様

23

その結果、スパーク等の異常放電の発生頻度が減少し、また、異常放電の開始電圧もやや低下し、プラズマの安定性が向上した以外はほぼ実験例6と同様の結果が得られた。

従って、成膜室内に複数のバイアス棒を配設し、夫々独立にバイアス電圧を印加させることで、プラズマ電位を容易に、安定して再現性よく制御できることが判った。

実験例12、13

実験例8及び9において、実験例7で実施したのと同様のバイアス電圧を印加させた実験を行ったところ、ほぼ実験例8及び9で得られたのと同様の効果が認められた。

実験結果の概要

本発明の方法及び装置において、マイクロ波プラズマの安定性、均一性等は、例えばマイクロ波アプリケーションの形状及びそれに接続される導波管の種類及び配置、成膜時の成膜室内の圧力、マイクロ波電力、マイクロ波プラズマの閉じ込めの程度、放電空間の体積及び形状等種々のパラメーターが複雑にからみ合って維持されているので、単一のパラメーターのみで最適条件を求めるのは困難であるが、本実験結果より、おおよそ次のような傾向及び条件範囲が判った。

成膜室の圧力に関しては、好ましくは1.5mTorr乃至10mTorr、より好ましくは3mTorr乃至50mTorrであることが判った。マイクロ波電力に関しては、好ましくは250×2W乃至3000×2W、より好ましくは300×2W乃至1000×2Wであることが判った。湾曲形状の内直径に関しては、好ましくは7cm乃至45cm、より好ましくは8cm乃至35cmであることが判った。また、帯状部材の幅に関しては対向する一対のマイクロ波アプリケーションを用いた場合には、好ましくは60cm程度、より好ましくは50cm程度で幅方向の均一性が得られることが判った。

また、マイクロ波プラズマ領域からのマイクロ波の漏れ量が大きくなるとマイクロ波プラズマの安定性を欠くことが判り、帯状部材の湾曲端同志の間隙は好ましくはマイクロ波の1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下に設定されることが望ましいことが判った。

更に、本発明の方法及び装置において、マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するには、プラズマの閉じ込められた成膜室内にバイアス電圧印加手段を設け、該バイアス印加手段に種々の直流電圧、又は脈流、交流電圧にて種々の波形、周波数、及び最大振幅電圧のバイアス電圧を印加させることが望ましいことが判った。また、前記バイアス電圧印加手段はガス導入管を兼ねても良く、あるいはガス導入管とは別に設けられたバイアス棒でも良いことが判った。そして、前記帯状部材にバイアス電圧を印加させてもほぼ同様にプラズマ電位の制御ができることが判った。前記バイアス電圧が直流電圧で

24

を好ましくは+10V乃至+180Vとするのが望ましいことが判った。

以下、前述の〔実験〕により判明した事実をもとに本発明の方法及び装置について更に詳しく説明する。

本発明の方法において、前記移動する帯状部材の中途において、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて前記帯状部材を湾曲させて形成される柱状の成膜空間の側壁の大部分は、前記移動する帯状部材で形成されるが、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間には前記帯状部材の長手方向に間隙が残されるようにする。

そして、本発明の方法において、前記柱状の成膜空間内にてマイクロ波プラズマを均一に生起させ閉じ込めるには、前記帯状部材にて形成される側壁と平行な方向に、前記成膜空間の両端面のうち片側又は両側よりマイクロ波エネルギーを放射させ、前記成膜空間内にマイクロ波エネルギーを閉じ込めるようにする。

前記帯状部材の幅が比較的狭い場合には、片側からマイクロ波エネルギーを放射させるだけでも前記成膜空間内に生起するマイクロ波プラズマの均一性は保たれるが、前記帯状部材の幅が、例えばマイクロ波の波長の1波長を超えるような場合には、両側からマイクロ波エネルギーを放射させるのが、マイクロ波プラズマの均一性を保つ上で好ましい。

勿論、前記成膜空間内で生起するマイクロ波プラズマの均一性は、前記成膜空間内にマイクロ波エネルギーが十分に伝送される必要があり、前記柱状の成膜空間はいわゆる導波管に類する構造とされるのが望ましい。また、前記成膜空間の内壁面は、所望の電流密度のバイアス電流が流れるのに必要な導電性を有することが望ましい。そのためにはまず、前記帯状部材は導電性の材料で構成されることが好ましいが、少なくとも前記成膜空間に向いている側の面に導電処理が施されていることが必要である。

また、本発明の方法において、前記移動する帯状部材を前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて湾曲させて形成される柱状の成膜空間の両端面の形成としては、前記成膜空間内に放射されたマイクロ波エネルギーがほぼ均一に前記成膜空間内に伝送されるようにされるのが好ましく、円形状、楕円形状、方形形状、多角形状に類似する形であってほぼ対称な形で比較的滑らかな湾曲形状であることが望ましい。勿論、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に残された間隙部分においては、前記端面形状は不連続となる場合がある。

更には、本発明の方法において、前記成膜空間内でのマイクロ波エネルギーの伝送を効率良く行うとともに、マイクロ波プラズマを安定して生起、維持、制御するためには、前記マイクロ波アプリケーション手段中でのマイ

い。具体的には、TE₁₀モード、TE₁₁モード、eH₁モード、TM₁₁モード、TM₀₁モード等を挙げることができるが、好ましくはTE₁₀モード、TE₁₁モード、eH₁モードが用いられる。これらの伝送モードは単一でも、複数組み合わせで用いられても良い。また、前記マイクロ波アプリケーション手段へは上述の伝送モードが伝送可能な導波管を介してマイクロ波エネルギーが伝送される。更に、前記マイクロ波エネルギーは、前記マイクロ波アプリケーション手段の先端部分に設けられた気密性を有するマイクロ波透過性部材を介して前記成膜空間内へ放射される。

本発明の方法において、前記成膜空間には前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に間隙が残されていて、該間隙から前記原料ガスが排気され、前記成膜空間内が所定の減圧状態に保持されるようにするが、前記間隙の寸法は十分な排気コンダクタンスが得られると同時に、前記成膜空間内に放射されたマイクロ波エネルギーが前記成膜空間外へ漏洩しないように特別配慮される必要がある。

具体的には、マイクロ波アプリケーション手段中を進行するマイクロ波の電界方向と、前記湾曲開始端形成手段としての支持・搬送用ローラーの中心軸と前記湾曲終了端形成手段としての支持・搬送用ローラーの中心軸とを含む面とが互いに平行とならないように前記マイクロ波アプリケーション手段を配設するようにする。

そして、複数の前記マイクロ波アプリケーション手段を介して前記成膜空間内にマイクロ波エネルギーを放射させる場合には、各々のマイクロ波アプリケーション手段について前述のごとく配慮される必要がある。

更に、前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に残された間隙の、前記帯状部材の長手方向の開口幅の最大寸法はマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下とするのが望ましい。

本発明の方法において、複数の前記マイクロ波アプリケーション手段を互いに対向させて配設させる場合には、一方のマイクロ波アプリケーション手段より放射されたマイクロ波エネルギーを、他方のマイクロ波アプリケーション手段が受信し、受信されたマイクロ波エネルギーが前記他方のマイクロ波アプリケーション手段に接続されているマイクロ波電源にまで達して、該マイクロ波電源に損傷を与えたり、マイクロ波の発振に異常を生ぜしめる等の悪影響を及ぼすことのないように特別配慮される必要がある。具体的には、前記マイクロ波アプリケーション手段中を進行するマイクロ波の電界方向同志が互いに平行とならないように前記マイクロ波アプリケーション手段を配設するようにする。

本発明の方法において、前記成膜空間の両端面のうち片側のみからマイクロ波エネルギーを放射させる場合に

ようにすることが必要であり、前記端面を導電性部材で密封したり、穴径が用いるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下の金網、パンチングボードなどで覆うことが望ましい。

本発明の方法において、前記成膜空間内に放射されたマイクロ波エネルギーは、前記成膜空間内に導入される原料ガスの種類にもよるが、前記成膜空間内の圧力に強い相関を持ちながら、且つ、前記マイクロ波アプリケーション手段に設けられたマイクロ波透過性部材からの距離の増大と共に著しく減少する傾向を示す。従って、比較的幅広の帯状部材を用いた場合において、幅方向に対して均一なマイクロ波プラズマを生起させるには、前記成膜空間内の圧力を十分に低く保持し、前記成膜空間の両端面より、少なくとも一対以上のマイクロ波アプリケーション手段を介してマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射させるのが望ましい。

本発明の方法において、前記マイクロ波アプリケーション手段は放射するマイクロ波エネルギーの進行方向が、前記帯状部材で形成される成膜空間の側壁に対してほぼ平行となるように、前記成膜空間の端面に対して垂直に配設するのが望ましい。また、前記マイクロ波アプリケーション手段は前記側壁からほぼ等距離の位置に配設されるのが望ましいが、前記側壁の湾曲形状が非対称である場合等においては特に配設される位置は制限されることはない。勿論、複数のマイクロ波アプリケーション手段が対向して配設される場合においてもそれらの中心軸は同一線上にあっても、なくても良い。

本発明の方法において、前記帯状部材にて形成される湾曲形状は、その中で生起されるマイクロ波プラズマの安定性、均一性を保つ上で常に一定の形状が保たれることが好ましく、前記帯状部材は前記湾曲開始端形成手段及び前記湾曲終了端形成手段によってシワ、たるみ、横ずれ等が生ぜぬように支持されるのが望ましい。そして、前記湾曲開始端形成手段及び前記湾曲終了端形成手段に加えて、湾曲形状を保持するための支持手段を設けても良い。具体的には前記湾曲した帯状部材の内側又は外側に所望の湾曲形状を連続的に保持するための支持手段を設ければ良い。前記湾曲した帯状部材の内側に前記支持手段を設ける場合には、堆積膜の形成される面に対して接触する部分をできるだけ少なくするように配慮する。例えば、前記帯状部材の両端部分に前記支持手段を設けるのが好ましい。

前記帯状部材としては、前記湾曲形状を連続的に形成できる柔軟性を有するものを用い、湾曲開始端、湾曲終了端及び中途の湾曲部分においては滑らかな形状を形成させることが望ましい。

前記成膜空間内にガス供給手段により導入された堆積膜形成用原料ガスは、効率良く前記成膜空間外に排気され前記成膜空間内は前記マイクロ波プラズマが均一に生

本発明の方法において、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するには、バイアス印加手段を前記成膜空間内に生起するプラズマに少なくともその一部分が接するように配設するのが望ましい。前記バイアス印加手段は成膜空間内に堆積膜形成用原料ガスを導入するためのガス供給手段を兼ねても良く、又、前記ガス供給手段とは別に設けられた単数本又は複数本のバイアス棒であっても良い。

前者の場合においては、バイアス電圧がガス供給手段を介して原料ガスボンベ、流量制御系、配管等のいわゆるガス供給系に印加されて感電、制御系の破損等の事故が発生しないように、該ガス供給系とバイアス電圧の印加される前記ガス供給とはその中途において絶縁分離されていることが望ましい。そして、その絶縁分離される位置は前記成膜空間に近接していることが好ましい。

前記ガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部には、前記バイアス電圧が印加されるように導電処理が施されていることが望ましいが、プラズマ加熱等により変形、破損、溶断等が発生しないようにその材質は配慮される必要がある。具体的には高融点金属又は高融点セラミックスの上に高融点金属をコーティング処理して構成することが望ましい。

また、前記ガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が前記成膜空間内に配設される位置は、前記マイクロ波プラズマがほぼ均一な導体として作用しているが故、前記マイクロ波プラズマに接して配設されている限り特に限定されないが、異常放電の発生等を抑える上で前記帯状部材の内表面からは好ましくは10mm以上、より好ましくは20mm以上離して配設するのが望ましい。

一方、後者の場合においては、前記バイアス棒を構成する材質及びその配設される位置等については前述のバイアス印加手段がガス供給手段を兼ねる場合と同様に配慮される。ただし、前記ガス供給手段は誘電体で構成させることが、異常放電の発生を抑制や、均一なプラズマ電位を前記成膜空間内で形成させる上で好ましいが、バイアス印加電圧が比較的低い場合等においては、特にその材質については制限されることはない。

本発明の方法において、前記バイアス棒又はガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が単数本配設される場合には、バイアス電圧として直流、脈流及び交流電圧を単独又は夫々を重畳させて印加させることが望ましく、前記バイアス棒が複数本配設される場合には、夫々に同電圧又は異なる電圧の直流電圧を印加させても良く、又、直流、脈流及び交流電圧のそれぞれを単独又は重畳させて印加させても良い。複数種のバイアス電圧を印加させることにより、プラズマ電位の制御範囲が広がるばかりでなく、プラズマの安定性、再現性及び膜特性の向上、欠陥の発生を抑制等が図られる。

三角波、パルス波、及びこれらを重畳させた波形等を挙げることができる。又、脈流電圧としては、好ましくは前記交流電圧を半波整流又は全波整流した波形、及びランプ波等を挙げることができる。更に、前記バイアス電圧の直流電圧又は最大振幅電圧は、形成される堆積膜の諸特性及び欠陥の発生率等との兼ね合いにて適宜設定されるが、プラズマの生起開始時から堆積膜の形成開始及び終了時までの間において一定に保たれていても良いが、形成される堆積膜の特性制御や欠陥発生を抑制を図る上で連続的又は適宜の周期で変化させることが好ましい。特に、スパーク等の異常放電が発生した場合には、バイアス電圧の急激な変動が起こるので、電氣的にこれを検知し、直ちにバイアス電圧を低下させるか、又は一時中断させて、再び所定のバイアス電圧に復帰させることが、堆積膜の欠陥発生等を抑制する上で好ましい。勿論、これらの工程は手動にて行っても良いが、自動制御回路をバイアス印加手段の制御回路中に設けることが堆積膜の歩留り向上の上で好ましい。

本発明の方法において、前記バイアス印加手段は前記帯状部材を兼ねても良い。この場合には、前記成膜空間内に接地電極を設けるようにする。そして、前記接地電極はガス供給手段を兼ねても良い。

本発明の方法において、前記帯状部材は導電性材料、又は、絶縁性材料の表面に導電性処理を施したもので構成するようにするが、少なくとも堆積膜形成時に前記帯状部材が加熱保持される温度において、十分な電流密度が確保される導電率を有する材料にて構成されることが必要である。具体的にはいわゆる金属、半導体等を挙げることができる。また、前記帯状部材上には素子分離の工程を容易にさせる等の目的で一部絶縁性部材で構成される領域を設けておいても良い。一方、前記絶縁性部材で構成される領域の面積が大きい場合には、その領域においてはプラズマ電位を制御された堆積膜の形成は行われないが、微小面積である場合には導電性部材上に形成される膜とほぼ同じ特性を有する膜が形成される。

前記柱状の成膜空間内においてマイクロ波プラズマを均一に安定して生起、維持させるためには、前記成膜空間の形状及び容積、前記成膜空間内に導入する原料ガスの種類及び流量、前記成膜空間内の圧力、前記成膜空間内へ放射されるマイクロ波エネルギー量、マイクロ波の整合、及びバイアス印加電圧等について各々最適な条件があるものの、これらのパラメーターは相互に有機的に結びついており、一概に定義されるものではなく、適宜好ましい条件を設定するのが望ましい。

即ち、本発明の方法によれば、帯状部材を側壁とした成膜空間を形成し、且つ、該成膜空間の側壁を構成する前記帯状部材を連続的に移動せしめると共に、前記成膜空間の側壁を構成する帯状部材の幅方向に対してほぼ均一にマイクロ波エネルギーを放射せしめるようにマイク

の生起・維持条件、及びバイアス印加条件を調整・最適化することによって、大面積にわたって高品質の機能性堆積膜を連続して、均一性及び再現性良く形成することができる。

また、本発明の方法によれば、プラズマ電位を適宜制御することによって所望の特性を有し、欠陥の少ない高品質の機能性堆積膜を連続して効率良く高い歩留りで形成することができる。

本発明の方法が従来の堆積膜形成方法から客観的に区別される点は、成膜空間を柱状とし、その側壁が連続的に移動しつつも、構造材としての機能を果たし、且つ、堆積膜形成用の基板又は支持体をも兼ねるようにした点にある。

ここで、構造材としての機能とは、特に、成膜用の雰囲気空間すなわち成膜空間と成膜用には関与しない雰囲気空間とを物理的、化学的に隔離する機能であって、具体的には、例えば、ガス組成及びその状態の異なる雰囲気を形成したり、ガスの流れる方向を制限したり、更には、圧力差の異なる雰囲気形成したりする機能を意味するものである。

即ち、本発明の方法は、前記帯状部材を湾曲させて柱状の成膜空間の側壁を形成し、他の残された壁面、すなわち両端面及び前記側壁の一部に残された間隙のうちのいずれかの箇所より、堆積膜形成用の原料ガス及びマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に供給し、また、排気させることによって、マイクロ波プラズマを前記成膜空間内に閉じ込め、前記側壁を構成する帯状部材上に機能性堆積膜を形成せしめるものであり、前記帯状部材そのものが成膜空間を成膜用には関与しない外部雰囲気空間から隔離するための構造材としての重要な機能を果たしているとともに、堆積膜形成用の基板又は支持体として用いることができる。

従って、前記帯状部材を側壁として構成される成膜空間の外部の雰囲気は、前記成膜空間内とは、ガス組成及びその状態、圧力等について相当異なる状態となっている。

一方、従来の堆積膜形成方法においては堆積膜形成用の基板又は支持体は、堆積膜を形成するための成膜空間内に配設され、専ら、該成膜空間にて生成する例えば堆積膜形成用の前駆体等を堆積させる部材としてのみ機能するものであり、本発明の方法におけるように前記成膜空間を構成する構造材として機能させるものではない。

また、従来法であるRFプラズマCVD法、スパッタリング法等においては、前記堆積膜形成用の基板又は支持体は放電の生起・維持のための電極を兼ねることはあるがプラズマの閉じ込めは不十分であり、成膜用には関与しない外部雰囲気空間との隔離は不十分であって、構造材として機能しているとは言い難い。

一方、本発明の方法は、機能性堆積膜形成用の基板又

壁として用い、前記構造材としての機能を発揮せしめると共に、前記帯状部材上への機能性堆積膜の連続形成をも可能にするものである。

本発明の方法において、前記帯状部材を用いて柱状空間の側壁を形成し、該柱状空間内にマイクロ波エネルギーを前記帯状部材の幅方向にほぼ均一に放射させて、前記柱状空間内にマイクロ波を閉じ込めることによって、マイクロ波エネルギーは効率良く前記柱状空間内で消費されて、均一なマイクロ波プラズマが生起され、形成される堆積膜の均一性も高まる。更には、前記マイクロ波プラズマに曝される側壁を構成する帯状部材を絶えず連続的に移動させ、前記成膜空間外へ排出させることによって、前記帯状部材上に、その移動方向に対して均一性の高い堆積膜を形成することができる。

本発明の方法においては、前記帯状部材で成膜空間を形成し、該成膜空間内でのみ堆積膜を形成せしめるように、前記成膜空間外におけるガス組成及びその状態は前記成膜空間内とは異なるように条件設定する。例えば、前記成膜空間外のガス組成については、堆積膜形成には直接関与しないようなガス雰囲気としても良いし、前記成膜空間から排出される原料ガスを含んだ雰囲気であっても良い。また、前記成膜空間内にはマイクロ波プラズマが閉じ込められているのは勿論であるが、前記成膜空間の外部には前記マイクロ波プラズマが漏洩しないようにすることが、プラズマの安定性、再現性の向上や不要な箇所への膜堆積を防ぐ上でも有効である。具体的には前記成膜空間の内外で圧力差をつけたり、電離断面積の小さいいわゆる不活性ガス、 H_2 ガス等の雰囲気形成したり、あるいは、積極的に前記成膜空間内からマイクロ波の漏洩が起こらないような手段を設けることが有効である。マイクロ波の漏洩防止手段としては、前記成膜空間の内外を結ぶ間隙部分を導電性部材で密封したり、穴径が好ましくは用いるマイクロ波の $1/2$ 波長以下、より好ましくは $1/4$ 波長以下の金網、パンチングボードで覆っても良く、また、前記成膜空間の内外を結ぶ間隙の最大寸法がマイクロ波の波長の好ましくは $1/2$ 波長以下、より好ましくは $1/4$ 波長以下とするのが望ましい。また、前記成膜空間の外での圧力を前記成膜空間内の圧力に比較して非常に低く設定するか又は逆に高く設定することによっても、前記成膜空間外でマイクロ波プラズマが生起しないような条件設定ができる。

このように、前記帯状部材に成膜空間を構成する構造材としての機能をもたせることに、本発明の方法の特徴があり、従来の堆積膜形成方法とは区別され、更に多大な効果をもたらす。

以下、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の構成及び特徴点について更に詳細に順を追って記載する。

本発明の装置によれば、マイクロ波プラズマ領域を移動しつつある帯状部材で閉じ込められていることによ

31

成に寄与する前駆体を高い収率で基板上に捕獲し、更には堆積膜を連続して带状部材上に形成できるため、堆積膜形成用原料ガスの利用効率を飛躍的に高めることができる。

更には、本発明のマイクロ波アプリアケータ手段を用いて、前記成膜空間内に均一なマイクロ波プラズマが生起されるため、前記带状部材の幅方向に形成される堆積膜の均一性が優れているのは勿論のこと、前記带状部材を前記マイクロ波アプリアケータ手段の長手方向に対してほぼ垂直方向に連続的に搬送することにより、前記带状部材の長手方向に形成される堆積膜の均一性にも優れたものとなる。

また、本発明の装置によれば、連続して安定に均一性良く放電が維持できるため、長尺の带状部材上に連続して、安定した特性の機能性堆積膜を堆積形成でき、界面特性の優れた積層デバイスを作製することができる。

更には、本発明の装置によれば、バイアス印加手段に適宜のバイアス電圧を単独又は重畳させて印加させることにより、所望のプラズマ電位を制御することができる。そして、そのことにより、高品質で、欠陥の少ない機能性堆積膜を連続して効率良く、高い歩留りで、再現性良く形成することができる。

本発明の装置において、前記带状部材を構造材として機能させるにあたり、前記成膜室の外部は大気であっても良いが、前記成膜室内への大気の流入によって、形成される機能性堆積膜の特性に影響を及ぼす場合には適宜の大気流入防止手段を設ければ良い。具体的にはOリング、ガスケット、ヘリコフレックス、磁性流体等を用いた機械的封止構造とするか、又は、形成される堆積膜の特性に影響が少ないかあるいは効果的な希釈ガス雰囲気、又は適宜の真空雰囲気形成するための隔離容器を周囲に配設することが望ましい。前記機械的封止構造とする場合には、前記带状部材が連続的に移動しながら封止状態を維持できるように特別配慮される必要がある。本発明の装置と他の複数の堆積膜形成手段を連結させて、前記带状部材上に連続して堆積膜を積層させる場合には、ガスゲート手段等を用いて各装置を連結させるのが望ましい。また、本発明の装置のみを複数連結させる場合には、各装置において成膜室は独立した成膜雰囲気となっているため、前記隔離容器は単一でも良いし、各々の装置に設けても良い。

本発明の装置において、前記成膜室の外部の圧力は減圧状態でも加圧状態でも良いが、前記成膜室内との圧力差によって前記带状部材が大きく変形するような場合には適宜の補助構造材を前記成膜室内に配設すれば良い。該補助構造材としては、前記成膜室の側壁とはほぼ同一の形状を、適宜の強度を有する金属、セラミックス又は強化樹脂等で構成される線材、薄板等で形成したものであることが望ましい。また、該補助構造材の前記マイクロ

32

上は、実質的に該補助構造材の影となる故堆積膜の形成はほとんどなされないので前記補助構造材の前記带状部材上への投影面積は可能な限り小さくなるように設計されるのが望ましい。

また、該補助構造材を前記带状部材に密着させ、且つ前記带状部材の搬送速度に同期させて回転又は移動させることにより、前記補助構造材上に施されたメッシュパターン等を前記带状部材上に形成させることもできる。

本発明の装置において好適に用いられる带状部材の材質としては、マイクロ波プラズマCVD法による機能性堆積膜形成時に必要とされる温度において変形、歪みが少なく、所望の強度を有し、また、導電性を有するものであることが好ましく、具体的には、ステンレススチール、アルミニウム及びその合金、鉄及びその合金、銅及びその合金等の金属の薄板及びその複合体、及びそれらの表面に異種材質の金属薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法等により表面コーティング処理を行ったもの。又、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の耐熱性樹脂性シート又はこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維等との複合体の表面に金属単体又は合金、及び透明導電性酸化物(TCO)等を鍍金、蒸着、スパッタ、塗布等の方法で導電性処理を行ったものが挙げられる。また、前述の構成の带状部材の導電性処理面上にSiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN、及び前述の耐熱性樹脂等の絶縁性薄膜を一部形成させたものを用いることもできる。

また、前記带状部材の厚さとしては、前記搬送手段による搬送時に形成される湾曲形状が維持される強度を発揮する範囲内であれば、コスト、収納スペース等を考慮して可能な限り薄い方が望ましい。具体的には、好ましくは0.01mm乃至5mm、より好ましくは0.02mm乃至2mm、最適には0.05mm乃至1mmであることが望ましいが、比較的金属等の薄板を用いた方が厚さを薄くしても所望の強度が得られやすい。

また、前記带状部材の幅寸法については、前記マイクロ波アプリアケータ手段を用いた場合においてその長手方向に対するマイクロ波プラズマの均一性が保たれ、且つ、前記湾曲形状が維持される程度であることが好ましく、具体的には好ましくは5cm乃至100cm、より好ましくは10cm乃至80cmであることが望ましい。

更に、前記带状部材の長さについては、特に制限されることはなく、ロール状に巻き取られる程度の長さであっても良く、長尺のものを溶接等によって更に長尺化したものであっても良い。

本発明の装置において、前記带状部材を連続的に湾曲させながら支持・搬送する手段としては、搬送時に前記带状部材がたるみ、シワ、横ズレ等を生ずることなく、その湾曲した形状を一定に保つことが必要である。例えば、所望の湾曲形状を有する支持・搬送用リングを少な

材の好ましくは両端を支持し、またその形状に沿わせて湾曲させ、更に前記帯状部材の長手方向に設けられた少なくとも一対の湾曲開始端形成手段及び湾曲終了端形成手段としての支持・搬送用ローラーにて絞込み、ほぼ柱状に湾曲させ、更に前記支持・搬送用リング及び支持・搬送用ローラーの少なくとも一方に駆動力を与えて、湾曲形状を維持しつつ前記帯状部材をその長手方向に搬送せしめる。なお、前記支持・搬送用リングにて前記帯状部材を支持・搬送する方法としては単なる滑り摩擦のみによっても良いし、あるいは前記帯状部材にスプロケット穴等の加工を施し、又前記支持・搬送用リングにつ

いてもその周囲に鋸刃状の突起を設けたいわゆるギア状のものも用いたりしても良い。

前記支持・搬送用リングの形状については、湾曲形状を形成するにあたり、好ましくは円形状であることが望ましいが、楕円状、方形状、多角形状であっても連続的に一定してその形状を保つ機構を有するものであれば特に支障はない。搬送速度を一定に保つことが、前記湾曲形状にたるみ、シワ、横ズレ等を生ぜしめることなく搬送する上で重要なポイントとなる。従って、前記支持・搬送機構には前記帯状部材の搬送速度の検出機構及びそれによるフィードバックのかけられた搬送速度調整機構が設けられることが望ましい。また、これらの機構は半

導体デバイスを作製する上での膜厚制御に対しても多大な効果をもたらす。

また、前記支持・搬送用リングはその目的上プラズマに曝される程度の差はあれ、マイクロ波プラズマ領域内に配設されることとなる。従って、マイクロ波プラズマに対して耐え得る材質、すなわち耐熱性、耐腐食性等に優れたものであることが望ましく、又、その表面には堆積膜が付着し、長時間の堆積操作時には該付着膜が剥離、飛散し、形成しつつある堆積膜上に付着して、堆積膜のピンホール等の欠陥発生の原因となり、結果的には作製される半導体デバイスの特性悪化や歩留り低下の原因となるので、前記堆積膜の付着係数が低い材質もしくは付着しても相当の膜厚まで強い付着力を保持し得る材質及び表面形状のもので構成されることが望ましい。具体的材質としては、ステンレススチール、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン、モリブデン、ニオブ及びその合金を用いて加工されたもの、またはその表面にアルミナ、石英、マグネシア、ジルコニア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等のセラミックス材料を溶射法、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等によりコーティング処理したもの、または前記セラミックス材料の単体もしくは複合体で成形加工したもの等を挙げることができる。また、表面形状としては鏡面加工、凹凸加工等堆積される膜の応力等を考慮して適宜選択される。

前記支持・搬送用リングに付着した堆積膜は剥離、飛

中にてドライエッチング又は分解後ウェットエッチング、ビーズブラスト等の化学的、物理的手法によって除去されることが望ましい。

前記支持・搬送用ローラーは、前記支持・搬送用リングに比較して前記帯状部材に接触する面積は大きく設計されるので、前記帯状部材との熱交換率は大きい。従って、該支持・搬送用ローラーで前記帯状部材の温度が極端に上昇又は低下することのないように適宜温度調整がなされる機構を有するものであることが望ましい。しかるに、少なくとも一対以上設けられる支持・搬送用ローラーの設定温度が異なるということもあり得る。更に、前記支持・搬送用ローラーには前記帯状部材の搬送張力検出機構が内蔵されることも搬送速度を一定に保持する上で効果的である。

更に、前記支持・搬送用ローラーには前記帯状部材の搬送時のたわみ、ねじれ、横ずれ等を防ぐためにクラウン機構が設けられることが好ましい。

本発明において形成される湾曲形状は、前記アプリケーション手段の先端部分を一部包含するように柱状に形成される。

前記帯状部材を側壁として形成される柱状の成膜室の両端面の形状としては、ほぼ円形状、楕円状、方形状、多角形状等であって、且つ前記マイクロ波アプリケーション手段が配設される位置は、ほぼ前記形状の中心付近であることが、前記成膜室内に均一にマイクロ波プラズマを生起せしめ、形成される堆積膜の均一性を高める上で望ましい。また、前記湾曲部分の端面の内径はマイクロ波の伝送モード及びマイクロ波プラズマ領域の体積を決定し、実質的には前記帯状部材が搬送中に前記マイクロ波プラズマ領域に曝される時間と相関して形成される堆積膜の膜厚が決定され、且つ、前記帯状部材の幅寸法と相関して前記成膜室の内表面積に対する前記側壁の面積比が決まり堆積膜形成用原料ガスの利用効率が決定される。そして、前記マイクロ波プラズマ領域において、安定したマイクロ波プラズマを維持するためのマイクロ波電力密度 (W/cm^3) は用いられる原料ガスの種類及び流量、圧力、マイクロ波アプリケーションのマイクロ波の放射、伝達能力、及びマイクロ波プラズマ領域の絶対堆積等の相関によって決まり、一概に定義することは困難である。

本発明の装置において、前記成膜室内で堆積される膜の膜厚を制御するためには、前記側壁の一部を覆い隠すような基板カバーを挿入させるのが好ましい。

前記帯状部材を太陽電池用の基板として用いる場合には、該帯状部材が金属等の電気導電性である場合には直接電流取り出し用の電極としても良いし、合成樹脂等の電気絶縁性である場合には堆積膜の形成される側の表面にAl, Ag, Pt, Au, Ni, Ti, Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, ステンレス, 真ちゅう, ニクロム, SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , $SnO_2-In_2O_3$ (ITO)

35

(TOD)を鍍金、蒸着、スパッタ等の方法であらかじめ表面処理を行って電流取り出し用の電極を形成しておくことが望ましい。また、素子分離の工程を容易にさせる目的で、一部絶縁膜を形成させておいても良い。

勿論、前記帯状部材が金属等の電気導電性のものであっても、長波長光の基板表面上での反射率を向上させたり、基板材質と堆積膜との間での構成元素の相互拡散を防止したり短絡防止用の干渉層とする等の目的で異種の金属層等を前記基板上の堆積膜が形成される側に設けても良い。又、前記帯状部材が比較的透明であって、該帯状部材の側から光入射を行う層構成の太陽電池とする場合には前記透明導電性酸化物や金属薄膜等の導電性薄膜をあらかじめ堆積形成しておくことが望ましい。

また、前記帯状部材の表面性としてはいわゆる平滑面であっても、微小の凹凸面であっても良い。微小の凹凸面とする場合にはその凹凸形状は球状、円錐状、角錐状等であって、且つその最大高さ(Rmax)は好ましくは500Å乃至5000Åとすることにより、該表面での光反射が乱反射となり、該表面での反射光の光路長の増大をもたらす。

前記マイクロ波透過性部材は前記マイクロ波アプリケーション手段の先端部分に設けられ、前記成膜室内の真空雰囲気と前記マイクロ波アプリケーション手段の設置されている外気とを分離し、その内外間に存在している圧力差に耐え得るような構造に設計される。具体的には、そのマイクロ波の進行方向に対する断面形状が好ましくは円形、方形、楕円形の平板、ベルジャー状、ダブレット状、円錐状とされるのが望ましい。

また、前記マイクロ波透過性部材のマイクロ波の進行方向に対する厚さは、ここでのマイクロ波の反射が最少に抑えられるように用いる材質の誘電率を考慮して、設計されるのが望ましく、例えば平板状であるならばマイクロ波の波長の1/2波長にほぼ等しくされるのが好ましい。更に、その材質としては、マイクロ波アプリケーション手段から放射されるマイクロ波エネルギーを最小の損失で前記成膜室内へ透過させることができ、また、前記成膜室内への大気の流れが生じない気密性の優れたものが好ましく、具体的には石英、アルミナ、窒化ケイ素、ベリリア、マグネシア、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ケイ素等のガラス又はファインセラミックス等が挙げられる。

また、前記マイクロ波透過性部材はマイクロ波エネルギー及び/又はプラズマエネルギーによる加熱によって熱劣化(ヒビ割れ、破壊)等を起こすことを防止するため均一に冷却されることが好ましい。

具体的な冷却手段としては、前記マイクロ波透過性部材の大気側の面に向けて吹きつけられる冷却空気流であってもよいし、前記マイクロ波アプリケーション手段そのものを冷却空気、水、オイル、フロン等の冷却媒体に

36

部分を介して前記マイクロ波透過性部材を冷却しても良い。前記マイクロ波透過性部材を十分に低い温度まで冷却することで、比較的高いパワーのマイクロ波エネルギーを前記成膜室内へ導入しても、発生する熱によって前記マイクロ波透過性部材にひび割れ等の破壊を生じさせることなく、高電子密度のプラズマを生起することができる。

また、本発明の装置において、前記マイクロ波透過性部材がマイクロ波プラズマに接している部分には、前記帯状部材上と同様膜堆積が起こる。従って、堆積する膜の種類、特性にもよるが、該堆積膜によって前記マイクロ波アプリケーション手段から放射されるべきマイクロ波エネルギーが吸収又は反射等され、前記帯状部材によって形成される成膜室内へのマイクロ波エネルギーの放射量が減少し、放電開始直後に比較して著しくその変化量が增大した場合には、マイクロ波プラズマの維持そのものが困難になるばかりでなく、形成される堆積膜の堆積速度の減少や特性等の変化を生じることがある。このような場合には、前記マイクロ波透過性部材に堆積される膜をドライエッチング、ウェットエッチング、又は機械的方法等により除去すれば初期状態を復元できる。特に、前記真空状態を維持したまま堆積膜の除去を行う方法としてはドライエッチングが好適に用いられる。

また、前記マイクロ波アプリケーション手段ごと前記成膜室内の真空状態は保持したまま、いわゆるロードロック方式で前記成膜室外へ取り出し、前記マイクロ波透過性部材上に堆積した膜をウェットエッチング又は機械的除去等によって剥離して再利用するか、又は、新品と交換しても良い。更には、前記マイクロ波透過性部材の前記成膜室内側の表面に沿って、該マイクロ波透過性部材とほぼ同等のマイクロ波透過性を有する材質からなるシートを連続的に送ることによって、該シートの表面上に堆積膜を付着、形成させ、前記マイクロ波プラズマ領域外へ排出するといった手法を採用することもできる。

本発明の装置におけるマイクロ波アプリケーション手段は、マイクロ波電源より供給されるマイクロ波エネルギーを前記成膜室内に放射して、前記ガス導入手段から導入される堆積膜形成用原料ガスをプラズマ化し維持させることができる構造を有するものである。

具体的には、マイクロ波伝送用導波管の先端部分に前記マイクロ波透過性部材を、気密保持が可能な状態に取り付けたものが好ましく用いられる。そして前記マイクロ波アプリケーション手段は前記マイクロ波伝送用導波管と同一規格のものであっても良いし、他の規格のものであっても良い。また、前記マイクロ波アプリケーション手段中でのマイクロ波の伝送モードは、前記成膜室内でのマイクロ波エネルギーの伝送を効率良く行わせしめ、且つ、マイクロ波プラズマを安定して生起・維持・制御せしめる上で、単一モードとなるように前記マイクロ波ア

い。但し、複数モードが伝送されるようなものであっても、使用する原料ガス、圧力、マイクロ波電力等のマイクロ波プラズマ生起条件を適宜選択することによって使用することもできる。単一モードとなるように設計される場合の伝送モードとしては、例えば TE_{10} モード、 TE_{11} モード、 EH_{11} モード、 TM_{11} モード、 TM_{01} モード等を挙げることができるが、好ましくは TE_{10} モード、 TE_{11} モード、 EH_{11} モードが選択される。そして、前記マイクロ波アプリケーション手段には、上述の伝送モードが伝送可能な導波管が接続され、好ましくは該導波管中の伝送モードと前記マイクロ波アプリケーション手段中の伝送モードとは一致させるのが望ましい。前記導波管の種類としては、使用されるマイクロ波の周波数帯（バンド）及びモードによって適宜選択され、少なくともそのカットオフ周波数は使用される周波数よりも小さいものであることが好ましく、具体的にはJIS, EIAJ, IEC, JAN等の規格の方形導波管、円形導波管、又は楕円導波管等の他、2.45GHzのマイクロ波用の自社規格として、方形の断面の内径で幅96mm×高さ27mmのもの等を挙げることができる。

本発明の装置において、マイクロ波電源より供給されるマイクロ波エネルギーは、前記マイクロ波アプリケーション手段を介して効率良く前記成膜室内へ放射されるため、いわゆるマイクロ波アプリケーションに起因する反射波に関する問題は回避しやすく、マイクロ波回路においてはスリースタブチューナー又はE-Hチューナー等のマイクロ波整合回路を用いなくとも比較的安定した放電を維持することが可能であるが、放電開始前や放電開始後でも異常放電等により強い反射波を生ずるような場合にはマイクロ波電源の保護のために前記マイクロ波整合回路を設けることが望ましい。

本発明の装置において、前記成膜室には前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に間隙が残されていて、該間隙から前記原料ガスを排気し、前記成膜室内が所定の減圧状態に保持されるようにするが、前記間隙の寸法は十分な排気コンダクタンスが得られると同時に、前記成膜室内に放射されたマイクロ波エネルギーが前記成膜室外へ漏洩しないように設計される必要がある。

具体的には、マイクロ波アプリケーション手段中を進行するマイクロ波の電界方向と、前記湾曲開始端形成手段としての支持・搬送用ローラーの中心軸と前記湾曲終了端形成手段としての支持・搬送用ローラーの中心軸とを含む面とが互いに平行とならないように前記マイクロ波アプリケーション手段を配設する。すなわち、前記マイクロ波アプリケーション手段に接続される前記導波管の長辺又は長軸を含む面と前記一対の支持・搬送用ローラーの中心軸を含む面とが平行とならないように、前記導波管を配設させる。

そして、複数個の前記マイクロ波アプリケーション手段

せる場合には、各々のマイクロ波アプリケーション手段について前述のごとく配設されることが必要である。

更に、前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に残された間隙の、前記帯状部材の長手方向の開口幅の最大寸法は該間隙からのマイクロ波エネルギーの漏洩を防止する上で、マイクロ波の波長の好ましくは $1/2$ 波長以下、より好ましくは $1/4$ 波長以下とするのが望ましい。

本発明の装置において、複数個の前記マイクロ波アプリケーション手段を互いに対向させて配設させる場合には、一方のマイクロ波アプリケーション手段より放射されたマイクロ波エネルギーを、他方のマイクロ波アプリケーション手段が受信し、受信されたマイクロ波エネルギーが前記他方のマイクロ波アプリケーション手段に接続されているマイクロ波電源にまで達して、該マイクロ波電源に損傷を与えたり、マイクロ波の発振に異常を生ぜしめる等の悪影響を及ぼすことのないように配置する必要がある。

具体的には、前記マイクロ波アプリケーション手段中を進行するマイクロ波の電界方向同志が互いに平行とならないように前記マイクロ波アプリケーション手段を配設する。すなわち、前記マイクロ波アプリケーション手段に接続される前記導波管の長辺又は長軸を含む面とが互いに平行とならないように前記導波管を配設する。

本発明の装置において、前記成膜室の両端面のうち片側のみからマイクロ波エネルギーを放射させる場合には、他方の端面からのマイクロ波エネルギーの漏洩がないようにすることが必要であり、前記端面を導電性部材で密封したり、穴径が用いるマイクロ波の波長の好ましくは $1/2$ 波長以下、より好ましくは $1/4$ 波長以下の金網、パンチングボードなどで覆うことが望ましい。

本発明の装置において、プラズマ電位を制御するために設けられるバイアス印加手段は前記成膜室内に生起するプラズマに少なくともその一部分が接するように配設される。以下、図面を用いてその配置等についての典型例を具体的に説明するが、本発明の装置におけるバイアス印加手段はこれらに限定されるわけではない。

第11図(A)乃至第11図(D)に、第1図に示した本発明の装置の、第6図に示した断面模式図中のHH'方向での側断面模式図を示した。これらの図面においては主要構成部材のみを示してある。

第11図(A)に示す例は、バイアス印加手段がガス供給手段を兼ねる場合の典型例であり、帯状部材1101は接地され、支持・搬送用ローラー1102によって湾曲形状が保たれながら搬送されている。1103はガス導入管を兼ねるバイアス印加管であり、ガス供給管1110と絶縁性継手1109にて接続されている。そして、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管1103にはバイアス印加用電源1107にて発生させたバイアス電圧が印加される。該バイアス印加用

流電源、高周波電源等の他、種々の波形及び周波数を有するバイアス電圧を印加させるために、例えばファンクション・ジェネレーターにて発生させた波形出力を精密電力増幅器にて増幅させる電源システムを自作して用いることができる。バイアス印加電圧及びバイアス電流値は記録計等にて絶えずモニターすることが好ましく、プラズマの安定性・再現性の向上や異常放電の発生を抑制するための制御回路にそのデータを取り込むようにすることが望ましい。

バイアス印加管1103が前記成膜室内に配設される位置は、前記マイクロ波プラズマに該バイアス印加管1103が接して配設される限り特に限定されることはないが、異常放電の発生等を抑える上で、前記帯状部材1101の内表面から好ましくは10mm以上、より好ましくは20mm以上離して配設されるのが望ましい。

バイアス印加管1103はガス導入管を兼ねるのでその周方向、特に長手方向には均一に原料ガスが放出されるような孔又はスリットが開けられているのが望ましい。また、その管径及び管長については、所望の電流密度が確保されるように設計されるが、その表面積は前記電流密度が確保される限り小さくさせることが好ましい。それにより、表面に堆積膜が形成されることによる原料ガスの利用効率の低下及び堆積した膜の剥がれ、飛散による帯状部材上に形成される堆積膜の欠陥発生率の増大を抑制することができる。また、本構成とすることにより原料ガスの分解効率のより一層の向上も図れる。

第11図(B)及び第11図(D)に示す例は、ガス供給手段とバイアス印加手段とを各々独立に設ける場合の典型例であり、第11図(B)にはバイアス棒1104が1本、第11図(D)にはバイアス棒1104及び第2バイアス棒1106が設けられている例を示したが、所望により更に別のバイアス棒を追加配設しても良い。

1107, 1108は各々バイアス印加用電源であり、その仕様は全く同じであっても良いし、各々独立のバイアス電圧が印加できるように異なった仕様のものであっても良い。原料ガスはガス導入管1105を介して前記成膜室内に導入される。バイアス棒1104及び第2バイアス棒は各々耐熱性金属、例えばステンレススチール、ニッケル、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン等で構成される棒状又は管状のものをを用いることができる。また、これらの配設される位置は前記バイアス印加管1103の場合とほぼ同様である。

ガス導入管1105は異常放電の発生の抑制や、均一なプラズマ電位を形成させる上で誘電体で構成させることが好ましいが、導電性であって接地されていても支障なく用いることもできる。

第11図(C)に示す例は、帯状部材にバイアス電圧を

ス印加用電源1107が接続されている。そして、ガス導入管1105は導電性部材で構成され、且つ接地されている。なお、ガス導入管1105を誘電体で構成し、これとは別に接地電極を設けても良い。前記ガス導入管1105の配設される位置はプラズマに接している限り、特に制限はない。

本発明の装置において前記成膜室及び／又は隔離容器を他の成膜手段を有する真空容器と真空雰囲気とを分離独立させ、且つ、前記帯状部材をそれらの中を貫通させて連続的に搬送するにはガスゲート手段が好適に用いられる。本発明の装置において前記成膜室及び／又は隔離容器内は修正パッシェン曲線の最小値付近の動作に必要な程度の低圧に保たれるのが望ましいため、前記成膜室及び／又は隔離容器に接続される他の真空容器内の圧力としては少なくともその圧力にほぼ等しいか又はそれよりも高い圧力となるケースが多い。従って、前記ガスゲート手段の能力としては前記各容器間に生じる圧力差によって、相互に使用している堆積膜形成用原料ガスを拡散させない能力を有することが必要である。従って、その基本概念は米国特許第4,438,723号に開示されているガスゲート手段を採用することができるが、更にその能力は改善される必要がある。具体的には、最大 10^6 倍程度の圧力差に耐え得ることが必要であり、排気ポンプとしては排気能力の大きい油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、メカニカルブースターポンプ等が好適に用いられる。また、ガスゲートの断面形状としてはスリット状又はこれに類似する形状であり、その全長及び用いる排気ポンプの排気能力等と合わせて、一般のコンダクタンス計算式を用いてそれらの寸法が計算、設計される。更に、分離能力を高めるためにゲートガスを併用することが好ましく、例えばAr, He, Ne, Kr, Xe, Rn等の希ガス又はH₂等の堆積膜形成用希ガスが挙げられる。ゲートガス流量としてはガスゲート全体のコンダクタンス及び用いる排気ポンプの能力等によって適宜決定されるが、概ね第10図(a), (b)に示したような圧力勾配を形成するようにすれば良い。第10図(a)において、ガスゲートのほぼ中央部に圧力の最大となるポイントがあるため、ゲートガスはガスゲート中央部から両サイドの真空容器側へ流れ、第10図(b)においてはガスゲートのほぼ中央部に圧力の最小となるポイントがあるため、両サイドの容器から流れ込む堆積膜形成用原料ガスと共にゲートガスもガスゲート中央部から排気される。従って両者の場合において両サイドの容器間での相互のガス拡散を最小限に抑えることができる。実際には、質量分析計を用いて拡散してくるガス量を測定したり、堆積膜の組成分析を行うことによって最適条件を決定する。

本発明の装置において、前記ガスゲート手段によって、前記隔離容器と接続される他の真空容器中に配設される堆積膜形成手段としては、RFプラズマCVD法、スパ

ーティング法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法、MBE法そしてHR-CVD法等いわゆる機能性堆積膜形成用に用いられる方法を実現するための手段を挙げることができる。そして、勿論本発明のマイクロ波プラズマCVD法及び類似のマイクロ波プラズマCVD法の手段を接続することも可能であり、所望の半導体デバイス作製のため適宜手段を選択し、前記ガスゲート手段を用いて接続される。

本発明の装置において用いられるマイクロ波電源から供給されるマイクロ波周波数は、好ましくは民生用に用いられている2.45GHzが挙げられるが、他の周波数帯のものであっても比較的入手し易いものであれば用いることができる。また、安定した放電を得るには発振様式はいわゆる連続発振であることが望ましく、そのリップル幅が、使用出力領域において、好ましくは30%以内、より好ましくは10%以内であることが望ましい。

本発明の装置において、前記成膜室及び／又は隔離容器を大気に曝すことなく連続して堆積膜形成を行うことは、形成される堆積膜の特性安定上、不純物の混入を防止できるため有効である。ところが、用いられる帯状部材の長さは有限であることから、これを溶接等の処理により接続する操作を行うことが必要である。具体的には、前記帯状部材の収納された容器（送り出し側及び巻き取り側）に近接して、そのような処理室を設ければ良い。

以下、図面を用いて具体的処理方法について説明する。

第9図（その1）（i）図乃至第9（その4）

（x）図は、前記帯状部材処理室の概略及び帯状部材等の成膜時の作動を説明するための模式図を示した。

第9図において、901aは帯状部材の送り出し側に設けられた帯状部材処理室（A）、901bは帯状基体の巻き取り側に設けられた帯状部材処理室（B）であり、その内部にはバイトン製ローラー907a、907b、切断刃908a、908b、溶接治具909a、909bが収納されている。

即ち、第9図（その1）（i）は、通常成膜時の状態であり、帯状部材902が図中矢印方向に移動していて、ローラー907a、切断刃908a、及び溶接治具909aは帯状部材902に接触していない。910は帯状部材収納容器（不図示）との接続手段（ガスゲート）、911は真空容器（不図示）との接続手段（ガスゲート）である。

第9図（その1）（ii）は、1巻の帯状部材への成膜工程が終了した後、新しい帯状部材と交換するための第1工程を示している。まず、帯状部材902を停止させ、ローラー907aを図中点線で示した位置から矢印方向へ移動させ帯状部材902及び帯状部材処理室901aの壁と密着させる。この状態で帯状部材収納容器と成膜室とは気密分離される。次に、切断刃908aを図中矢印方向に動作させ帯状部材902を切断する。この切断刃908aは機械的、電気的、熱的に帯状部材902を切断できるもののうちの

第9図（その1）（iii）では、切断分離された帯状部材903が帯状部材収納容器側へ巻き取られる様子を示している。

上述した切断及び巻き取り工程は帯状部材収納容器内は真空状態又は大気圧リーク状態のいずれかで行われても良い。

第9図（その2）（iv）では、新しい帯状部材904が送り込まれ、帯状部材902と接続される工程を示している。帯状部材904と902とはその端部が接せられ溶接治具909aにて溶接接続される。

第9図（その2）（v）では帯状部材収納容器（不図示）内を真空排気し、十分成膜室との圧力差が少なくなった後、ローラー907aを帯状部材902及び帯状部材処理室（A）901aの壁から離し、帯状部材902、904を巻き取っている状態を示している。

次に、帯状部材の巻き取り側での動作を説明する。

第9図（その3）（vi）は、通常成膜時の状態であるが、各治具は第9図（その1）（i）で説明したのとはほぼ対称に配置されている。

第9図（その3）（vii）は、1巻の帯状部材への成膜工程が終了した後、これを取り出し、次の成膜工程処理された帯状部材を巻き取るための空ボビンと交換するための工程を示している。

まず、帯状部材902を停止させ、ローラー907bを図中点線で示した位置から矢印方向へ移動させ、帯状部材902及び帯状部材処理室901bの壁と密着させる。この状態で帯状部材収納容器と成膜室とは気密分離される。次に、切断刃908bを図中矢印方向に動作させ、帯状部材902を切断する。この切断刃908bは機械的、電気的、熱的に帯状基板902を切断できるもののうちのいずれかにより構成される。

第9図（その3）（viii）では、切断分離された成膜工程終了後の帯状部材905が帯状部材収納容器側へ巻き取られる様子を示している。

上述した切断及び巻き取り工程は帯状部材収納容器内は真空状態又は大気圧リーク状態のいずれかで行われても良い。

第9図（その4）（ix）では、新しい巻き取りボビンに取り付けられている予備巻き取り用帯状部材906が送り込まれ、帯状部材902と接続される工程を示している。予備巻き取り用帯状部材906と帯状部材902とはその端部が接せられ、溶接治具909bにて溶接接続される。

第9図（その4）（X）では、帯状部材収納容器（不図示）内を真空排気し、十分成膜室との圧力差が少なくなった後、ローラー907bを帯状部材902及び帯状部材処理室（B）901bの壁から離し、帯状部材902、906を巻き取っている状態を示している。

本発明の方法及び装置において連続形成される機能性堆積膜としては非晶質、結晶質を問わず、Si、Ge、C等い

合金半導体薄膜、GaAs、GaP、GaSb、InP、InAs等いわゆるII-V族化合物半導体薄膜、及びZnSe、ZnS、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe等いわゆるII-VI族化合物半導体薄膜等が挙げられる。

本発明の方法及び装置において用いられる前記機能性堆積膜形成用原料ガスとしては、上述した各種半導体薄膜の構成元素の水素化物、ハロゲン化物、有機金属化合物等で前記成膜室内へ好ましくは気体状態で導入できるものが選ばれ使用される。

勿論、これらの原料化合物は1種のみならず、2種以上混合して使用することもできる。又、これらの原料化合物はHe、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn等の希ガス、及びH₂、HF、HCl等の希釈ガスと混合して導入されても良い。

また、連続形成される前記半導体薄膜は価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガス又は前記希釈ガスに混合して前記成膜室内へ導入してやれば良い。

前記堆積膜形成用原料ガス等は、前記帯状部材で形成される柱状の成膜室内に配設されたその先端部に単一又は複数のガス放出孔を有するガス導入管、又はガス導入管を兼ねるバイアス管より、前記柱状の成膜室内に均一に放出され、マイクロ波エネルギーによりプラズマ化され、マイクロ波プラズマ領域を形成する。前記ガス導入管、又はガス導入管を兼ねるバイアス管を構成する材質としてはマイクロ波プラズマ中で損傷を受けることがなく、前述した機能を有するものが好適に用いられる。具体的にステンレススチール、ニッケル、チタン、ニオブ、タンタル、タングステン、バナジウム、モリブデン等耐熱性金属及びこれらをアルミナ、窒化ケイ素、石英等のセラミックス上に溶射処理等したもの、そしてアルミナ、窒化ケイ素、石英等のセラミックス単体、及び複合体で構成されるもの等を挙げることができる。

本発明の装置において、前記ガス導入管より前記柱状の成膜室内に導入された堆積膜形成用原料ガスはその一部又は全部が分解して堆積膜形成用の前駆体を発生し、堆積膜形成が行われるが、未分解の原料ガス、又は分解によって異種の組成のガスとなったものはすみやかに前記柱状の成膜室外に排気される必要がある。ただし、排気孔面積を必要以上に大きくすると、該排気孔よりのマイクロ波エネルギーの漏れが生じ、プラズマの不安定性の原因となったり、他の電子機器、人体等への悪影響を及ぼすこととなる。従って、本発明の装置においては、該排気孔は、前記帯状部材の湾曲開始端と湾曲終了端との間隙とし、その間隙はマイクロ波の漏洩防止上、使用されるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下であることが望ましい。

〔装置例〕

以下、図面を用いて本発明の具体的装置例を挙げて説

れるものではない。

装置例1

第1図に本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の模式的透視概略図を示した。

101は帯状部材であり、支持・搬送用ローラー102、103及び支持・搬送用リング104、105によって円柱状に湾曲した形状を保ちながら、図中矢印(⇒)方向に搬送され成膜質116を連続的に形成する。106a乃至106eは帯状部材101を加熱又は冷却するための温度制御機構であり、各々独立に温度制御がなされる。

本装置例において、マイクロ波アプリアケータ107、108は一対対向して設けられており、その先端部分にはマイクロ波透過性部材109、110が各々設けられていて、また、方形導波管111、112が各々支持・搬送用ローラーの中心軸を含む面に対してその長辺を含む面が垂直とならぬよう、且つ、お互いに長辺を含む面が平行とならぬように配設されている。なお、第1図において、説明のためにマイクロ波アプリアケータ107は支持・搬送用リング104から切り離した状態を示してあるが、堆積膜形成時には、図中矢印方向に配設される。

113はガス導入管を兼ねるバイアス印加管、114は排気管であり、不図示の排気ポンプに接続されている。115a、115bは隔離通路であり、本発明の装置を他の成膜手段を含む容器等との接続を行うときに設けられる。

支持・搬送用ローラー102、103には、搬送速度検出機構、張力検出調整機構(いずれも不図示)が内蔵され、帯状部材101の搬送速度を一定に保たれるとともに、その湾曲形状が一定に保たれる。

導波管111、112には不図示のマイクロ波電源が接続されている。

ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113には導線120を介して、バイアス印加用電源119にて発生させたバイアス電圧が印加される。又、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113は絶縁性継手117を介してガス供給管118とは絶縁分離されている。

帯状部材101は接地されるが、成膜室116の側壁部分のほぼ全面にわたり均一に接地されることが好ましく、支持・搬送用ローラー102、103、支持・搬送用リング104、105、及び前記帯状部材101の側壁に接触する電気ブラシ(不図示)等を介して接地されるのが望ましい。

第2図にマイクロ波アプリアケータ手段107、108を具体的に説明するための断面模式図を示した。

200はマイクロ波アプリアケータであり、図中左側矢印方向から不図示のマイクロ波電源より方形導波管208を介してマイクロ波が伝送される。

201、202はマイクロ波透過性部材であり、メタルシール212及び固定用リング206を用いて、内筒204、外筒205に固定されており、真空シールがされている。また内筒204と外筒205の間には冷却媒体209が流れるようにな

45

て、マイクロ波アプリアケター200全体を均一に冷却するようにになっている。冷却媒体209としては、水、フロン、オイル、冷却空気等が好ましく用いられる。マイクロ波透過性部材201にはマイクロ波整合用円板203a, 203bが固定されている。外筒205には溝211の加工されたチョークフランジ207が接続されている。また、213, 214は冷却空気の導入孔、及び／又は排出孔であり、アプリアケター内部を冷却するために用いられる。

本装置例において、内筒204の内側の形状は円筒状であり、その内直径及びマイクロ波の進行方向の長さは導波管としての機能を果たすように設計される。すなわち、その内直径は、カットオフ周波数が用いるマイクロ波の周波数よりも小さく、且つ、複数モードが立たない範囲で可能な限り大きく、また、長さについては好ましくはその内部において定在波が立たないような長さに設計されるのが望ましい。勿論、前記内筒204の内側の形状は角柱状であっても良い。

なお、本装置例では第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん第11図(B)乃至第11図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例2

本装置例では、装置例1で示した装置を隔離容器中に配設した場合を挙げることができる。(不図示)

隔離容器の形状としては、装置例1で示した各構成治具を内蔵できるものであれば、特に制限はないが、立方体状、直方体状の他円筒状等のものが好適に用いられる。また、成膜室116と隔離容器との間に残された空間には補助ガス導入管が設けられ、該空間での放電防止用の圧力調整用の希ガス、H₂ガス等が導入される。また、前記空間は成膜室116の排気用ポンプで同時に排気されても良く、また、独立の排気ポンプが接続されていても良い。

なお、本装置例では第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん第11図(B)乃至第11図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例3

本装置例では、装置例1において、マイクロ波アプリアケターの形状を角柱状にした以外は同様の構成のものを挙げることができる。角柱状のマイクロ波アプリアケターの断面寸法は、用いる導波管の寸法と同じでも良いし、異なっても良い。また、用いるマイクロ波の周波数に対して、複数モードが立たない範囲で可能な限り大きくするのが望ましい。

装置例4

本装置例では、装置例2において、装置例3で用いた角柱状のマイクロ波アプリアケター手段を用いた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

46

本装置例では、装置例1及び2において、円筒状マイクロ波アプリアケター手段のかわりに、楕円柱状マイクロ波アプリアケター手段を用いた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

装置例7

本装置例では、第3図に示したごとく、装置例2で示した堆積膜形成用のマイクロ波プラズマCVD装置に帯状部材101の送り出し及び巻き取り用の真空容器301及び302をガスゲート321及び322を用いて接続した装置を挙げることができる。

なお、本装置例では第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん第11図(B)乃至第11図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

300は隔離容器、303は帯状部材の送り出し用ボビン、304は帯状部材の巻き取り用ボビンであり、図中矢印方向に帯状部材が搬送される。もちろんこれは逆転させて搬送することもできる。また、真空容器301, 302中には帯状部材の表面保護用に用いられる合紙の巻き取り、及び送り込み手段を配設しても良い。前記合紙の材質としては、耐熱性樹脂であるポリイミド系、テフロン系及びグラスウール等が好ましく用いられる。306, 307は張力調整及び帯状部材の位置出しを兼ねた搬送用ローラーである。312, 313は帯状部材の予備加熱又は冷却用に用いられる温度調整機構である。307, 308, 309は排気量調整用のスロットルバルブ、310, 311, 320は排気管であり、それぞれ不図示の排気ポンプに接続されている。314, 315は圧力計、また、316, 317はゲートガス導入管、318, 319はゲートガス排気管であり、不図示の排気ポンプによりゲートガス及び／又は堆積膜形成用原料ガスが排気される。

装置例8

本装置例では、第4図に示したごとく、装置例7で示した装置に、更に2台の本発明のマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜形成装置の内蔵された隔離容器300-a, 300-bを両側に接続して、積層型デバイスを作製できるように構成したものを挙げることができる。なお、本装置例においては隔離容器300中には第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備し、隔離容器300a, 300b中には第11図(B)に示した構成のバイアス印加手段を具備した例を示したが、各々の隔離容器中には第11図(A)乃至第11図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

図中a及びbの符号をつけたものは、基本的には隔離容器300中で用いられたものと同様の効果を有する機構である。

401, 402, 403, 404は各々ガスゲート、405, 406, 407, 408は各々ゲートガス導入管、409, 410, 411, 412は各々ゲートガス排気管、413はガス導入管である。

装置例7及び8においてマイクロ波アプリアケター201を装置例3又は4で用いた角柱状のマイクロ波アプリアケターに変えた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

装置例11,12

装置例7及び8においてマイクロ波アプリアケターを装置例5又は6で用いた楕円柱状のマイクロ波アプリアケターに変えた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

装置例13

本装置例では第5図に示したごとく、装置例7で示した装置に、更に2台の従来法であるRFプラズマCVD装置を両側に接続して、積層型デバイスを作製できるように構成したものを挙げることができる。なお、本装置例では隔離容器300中には第11図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、勿論第11図(B)乃至第11図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

ここで、501,502は真空容器、503,504はRF印加用カソード電極、505,506はガス導入管兼ヒーター、507,508は基板加熱用ハロゲンランプ、509,510はアノード電極、511,512は排気管である。

装置例14,15

本装置例では、装置例1及び2で示した装置において、比較的幅の狭い帯状部材を用いた場合として、マイクロ波アプリアケターを成膜室の片側一方の端面のみに配設したものを挙げることができる。ただし、この場合にはもう一方の端面にはマイクロ波漏洩防止用の金網、パンチングボード、金属薄板等が設けられる。

その他の装置例

例えば、装置例8において、堆積膜形成用の隔離容器300,300-a,300-b中に、上述した種々の形状のマイクロ波アプリアケターを組み合わせて取り付け付けた装置。

また、装置例8で示した装置を2連又は3連続した装置、及び前述のRFプラズマCVD法による堆積膜形成手段を混在させて接続した装置等を挙げることができる。

また、装置例1又は2で示した装置において、成膜室の両端面に2対又はそれ以上のマイクロ波アプリアケターを配設し、より大きなマイクロ波プラズマ領域を形成させ、帯状部材の搬送速度は変えず、比較的厚膜の機能性堆積膜を形成できるようにした装置等を挙げることができる。

本発明の方法及び装置によって好適に製造される半導体デバイスの一例として太陽電池が挙げられる。その層構成として、典型的な例を模式的に示す図を第8図(A)乃至(D)に示す。

第8図(A)に示す例は、支持体801上に下部電極802、n型半導体層803、i型半導体層804、p型半導体層805、透明電極806及び集電電極807をこの順に堆積形成し

透明電極806の側より光の入射が行われることを前提としている。

第8図(B)に示す例は、透光性の支持体801上に透明電極806、p型半導体層805、i型半導体層804、n型半導体層803及び下部電極802をこの順に堆積形成した光起電力素子800eである。本光起電力素子では透光性の支持体801の側より光の入射が行われることを前提としている。

第8図(C)に示す例は、バンドギャップ及び／又は層厚の異なる2種の半導体層をi層として用いたpin接合型光起電力素子811,812を2素子積層して構成されたいわゆるタンデム型光起電力素子813である。810は支持体であり、下部電極802、n型半導体層803、i型半導体層804、p型半導体層805、n型半導体層808、i型半導体層809、p型半導体層810、透明電極806及び集電電極807がこの順に積層形成され、本光起電力素子では透明電極806の側より光の入射が行われることを前提としている。

第8図(D)に示す例は、バンドギャップ及び／又は層厚の異なる3種の半導体層をi層として用いたpin接合型光起電力素子820,821,823を3素子積層して構成された、いわゆるトリプル型光起電力素子824である。801は支持体であり、下部電極802、n型半導体層803、i型半導体層804、p型半導体層805、n型半導体層814、i型半導体層815、p型半導体層816、n型半導体層817、i型半導体層818、p型半導体層819、透明電極806及び集電電極807がこの順に積層形成され、本光起電力素子では透明電極806の側より光の入射が行われることを前提としている。

なお、いずれの光起電力素子においてもn型半導体層とp型半導体層とは目的に応じて各層の積層順を入れ変えて使用することもできる。

以下、これらの光起電力素子の構成について説明する。

支持体

本発明において用いられる支持体801は、フレキシブルであって湾曲形状を形成し得る材質のものが好適に用いられ、導電性のものであっても、また電気絶縁性のものであってもよい。さらには、それらは透光性のものであっても、また非透光性のものであってもよいが、支持体801の側より光入射が行われる場合には、もちろん透光性であることが必要である。

具体的には、本発明において用いられる前記帯状部材を挙げることができ、該帯状部材を用いることにより、作製される太陽電池の軽量化、強度向上、運搬スペースの低減等が図れる。

電極

本光起電力素子においては、当該素子の構形成態により適宜の電極が選択使用される。それらの電極として

ることができる。(ただし、ここでいう上部電極とは光の入射側に設けられたものを示し、下部電極とは半導体層を挟んで上部電極に対向して設けられたものを示すこととする。)

これらの電極について以下に詳しく説明する。

(i) 下部電極

本発明において用いられる下部電極802としては、上述した支持体801の材料が透光性であるか否かによって、光起電力発生用の光を照射する面が異なる故(たとえば支持体801が金属等の非透光性の材料である場合には、第8図(A)で示したごとく透明電極806側から光起電力発生用の光を照射する。)、その設置される場所が異なる。

具体的には、第8図(A)、(C)及び(D)のような層構成の場合には支持体801とn型半導体層803との間に設けられる。しかし、支持体801が導電性である場合には、該支持体が下部電極を兼ねることができる。ただし、支持体801が導電性であってもシート抵抗値が高い場合には、電流取り出し用の低抵抗の電極として、あるいは支持体面での反射率を高め入射光の有効利用を図る

目的で電極802を設置してもよい。第8図(B)の場合には透光性の支持体801が用いられており、支持体801の側から光が入射されるので、電流取り出し及び当該電極での光反射用の目的で、下部電極802が支持体801に対向して半導体層を挟んで設けられている。

また、支持体801として電気絶縁性のものを用いる場合には電流取り出し用の電極として、支持体801とn型半導体層803との間に下部電極802が設けられる。

電極材料としては、Ag, Au, Pt, Ni, Cr, Cu, Al, Ti, Zn, Mo, W等の金属又はこれらの合金が挙げられ、これ等の金属の薄膜を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で形成する。また、形成された金属薄膜は光起電力素子の出力に対して抵抗成分とならぬように配慮されねばならず、シート抵抗値として好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

下部電極802とn型半導体層803との間に、図中には示されていないが、導電性酸化亜鉛等の拡散防止層を設けても良い。該拡散防止層の効果としては電極802を構成する金属元素がn型半導体層中へ拡散するのを防止するのみならず、若干の抵抗値をもたせることで半導体層を挟んで設けられた下部電極802と透明電極806との間にピンホール等の欠陥で発生するショートを防止すること、及び薄膜による多重干渉を発生させ入射された光を光起電力素子内に閉じ込める等の効果を挙げることができる。

(ii) 上部電極(透明電極)

本発明において用いられる透明電極806としては太陽や白色蛍光灯等からの光を半導体層内に効率良く吸収さ

く、さらに、電気的には光起電力素子の出力に対して抵抗成分とならぬようにシート抵抗値は100Ω以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としてSnO₂, In₂O₃, ZnO, CdO, Cd₂SnO₄, ITO(In₂O₃+SnO₂)などの金属酸化物や、Au, Al, Cu等の金属を極めて薄く半透明状に成膜した金属薄膜等が挙げられる。透明電極は第8図(A)、(C)、(D)においてはp型半導体層805層の上に積層され、第8図(B)においては基板801の上に積層されるものであるため、互いの密着性の良いものを選ぶことが必要である。これらの作製方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法、スプレー法等を用いることができ所望に応じて適宜選択される。

(iii) 集電電極

本発明において用いられる集電電極807は、透明電極806の表面抵抗値を低減させる目的で透明電極806上に設けられる。電極材料としてはAg, Cr, Ni, Al, Ag, Au, Ti, Pt, Cu, Mo, W等の金属またはこれらの合金の薄膜が挙げられる。これらの薄膜は積層させて用いることができる。また、半導体層への光入射光量が十分に確保されるよう、その形状及び面積が適宜設計される。

たとえば、その形状は光起電力素子の受光面に対して一様に広がり、且つ受光面積に対してその面積は好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下であることが望ましい。

また、シート抵抗値としては、好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

i 型半導体層

本発明によって作製される光起電力素子において好適に用いられるi型半導体層を構成する半導体材料としては、a-Si:H, a-Si:F, a-Si:H:F, a-SiC:H, a-SiC:F, a-SiC:H:F, a-SiGe:H, a-SiGe:F, a-SiGe:H:F, poly-Si:H, poly-Si:F, poly-Si:H:F等いわゆるIV族及びIV族合金系半導体材料の他、II-VI族及びIII-V族のいわゆる化合物半導体材料等が挙げられる。

p型半導体層及びn型半導体層

本発明によって作製される光起電力素子において好適に用いられるp型又はn型半導体層を構成する半導体材料としては、前述したi型半導体層を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られる。

(製造例)

以下、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置を用いての具体的製造例を示すが、本発明はこれらの製造例によって何ら限定されるものではない。

製造例1

装置例7で示した連続式マイクロ波プラズマCVD装置(第3図)を用い、アモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。

51

分に脱脂、洗浄を行ったSUS430BA製帯状基板(幅45cm×長さ200m×厚さ0.25mm)の巻きつけられたボビン303をセットし、該基板101をガスゲート321及び隔離容器300中の搬送機構を介して、更にガスゲート322を介し、基板巻き取り機構を有する真空容器302まで通し、たるみのない程度に張力調整を行った。

そこで、各真空容器301,302及び隔離容器300を不図示のロータリポンプで荒引きし、次いで不図示のメカニカルブースターポンプを起動させ 10^{-3} Torr付近まで真空引きした後、更に温度制御機構106a,106bを用いて、帯状部材101の表面温度を250°Cに保持しつつ、不図示の油拡散ポンプ(バリアン製HS-32)にて 5×10^{-6} Torr以下まで真空引きした。

なお、マイクロ波アプリアケーターの形状、及び湾曲形状等の条件を第8表に示した。

十分に脱ガスが行われた時点で、ニッケル製のガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、 SiH_4 400sccm、 SiF_4 4.5sccm、 H_2 80sccmを導入し、前記油拡散ポンプに取り付けられたスロットバルブの開度を調整して隔離容器300内の圧力を4.5mTorrに保持した。圧力が安定したところで、不図示の2.45GHz仕様のマイクロ波電源より、実効パワーで0.70kW×2のマイクロ波を対向して一対設けられたアプリアケーター107,108より成膜室内に放射させた。直ちに、導入された原料ガスはプラズマ化し、プラズマ領域を形成し、該プラズマ領域は支持・搬送用ローラー102,130の間隙より隔離容器側に漏れ出ることにはなかった。また、マイクロ波の漏れも検出されなかった。

そこで、バイアス印加用電源119より+80Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、6.8Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

そこで、支持・搬送用ローラー102,103及び支持・搬送用リング104,105(いずれも駆動機構は不図示)を起動し、前記基板101の搬送スピードが40cm/minとなるように制御した。搬送を開始してもプラズマは安定しており、バイアス電圧、電流ともに変化はなかった。

なお、ガスゲート321,322にはゲートガス導入管316,317よりゲートガスとして H_2 ガスを50sccm流し、排気孔318,319より不図示の油拡散ポンプで排気し、ガスゲート内圧は1mTorrとなるように制御した。

搬送を開始してから30分間、連続して堆積膜の形成を行った。なお、長尺の基板を用いているため、本製造例の終了後、引き続き他の堆積膜の形成を実施し、すべての堆積終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された帯状部材上の堆積膜膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ5%以内に納まっており、堆積速度は平均100Å/secであった。また、その一部を切り出し、FT-IR(パーキン・エルマー社製1720

52

ところ、2000 cm^{-1} 及び630 cm^{-1} に吸収が認められa-Si:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED(JEM-100SX、日本電子製)により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計(EMGA-1100、堀場製作所製)を用いて膜中水素量を定量したところ $21 \pm 2\text{atomic}\%$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコン膜を約5 cm^2 の領域にわたって機械的に剥離させてその体積を測定し、ひき続き、ESR装置(JES-RE2X、日本電子製)にてスピン密度を測定したところ、 2.5×10^{15} spins/ cm^3 であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より1cm×1cmの試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置(自社内製品)にセットしてアモルファスシリコン膜の堆積された面上に1500ÅのITO(In_2O_3 と SnO_2)膜を堆積した。そして、この試料片をCPM(Constant Photocurrent Method)装置(自社内製装置)にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾(Urbach Tail)の傾きを測定したところ、 $48 \pm 1\text{meV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例2

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器300の内圧を 5×10^{-6} Torr以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、 SiH_4 120sccm、 GeH_4 100sccm、 SiF_4 4sccm、 H_2 60sccmを導入し、内圧を9mTorrに保持し、マイクロ波電力を0.45kW×2とし、搬送速度を25cm/minとした以外は同様の堆積膜形成条件でアモルファスシリコンゲルマニウム膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+40Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、6.2Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均52Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR(パーキン・エルマー社製1720X)を用い、反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、2000 cm^{-1} 、1880 cm^{-1} 及び630 cm^{-1} に吸収が認められa-SiGe:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更にRHEED(JEM-100SX、日本電子製)により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計(EMGA-1100、堀場製作所製)を用いて膜中水素量を定量したところ $14 \pm 2\text{atomic}\%$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコンゲルマニウム膜を約5 cm^2 の領域にわたって機械的に

53

—RE2X、日本電子製）にてスピン密度を測定したところ 4.5×10^{15} spins/cm³ であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より1cm×1cmの試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置（自社内製品）にセットしてアモルファスシリコンゲルマニウム膜の堆積された面上に1500ÅのITO（In₂O₃+SnO₂）膜を堆積した。そして、この試料片をCPM（Constant Photocurrent Method）装置（自社内製装置）にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾（Urbach Tail）の傾きを測定したところ54±1meVで、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例3

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器300の内圧を 5×10^{-6} Torr以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、SiH₄ 160sccm、CH₄ 23sccm、SiF₄ 5sccm、H₂ 250sccmを導入し、内圧を23mTorrに保持し、マイクロ波電力を1.0kW×2とした以外は同様の堆積膜形成条件でアモルファスシリコンカーバイド膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+50Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、6.6Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均41Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、2080cm⁻¹、1250cm⁻¹、960cm⁻¹、777cm⁻¹及び660cm⁻¹に吸収が認められα-SiC:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計（EMGA-1100、堀場製作所製）を用いて膜中水素量を定量したところ15±2atomic%であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコンカーバイド膜を約5cm²の領域にわたって機械的に剥離させてその体積を測定し、ひき続き、ESR装置（JES-RE2X、日本電子製）にてスピン密度を測定したところ 8.0×10^{15} spins/cm³ であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より1cm×1cmの試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置（自社内製品）にセットしてアモルファスシリコンカーバイド膜の堆積された面上に1500ÅのITO（In₂O₃+SnO₂）膜を堆積した。そして、この試料片をCPM（Constan

54

トし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾（Urbach Tail）の傾きを測定したところ57±1meVで、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例4

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器300の内圧を 5×10^{-6} Torr以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、SiH₄ 200sccm、BF₃（3000ppm H₂希釈）38sccm、SiF₄ 25sccm、H₂ 550sccmを導入し、内圧を6.5mTorrに保持し、マイクロ波電力を1.1kW×2とした以外は同様の堆積膜形成条件でp型の微結晶シリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+120Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、7.5Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均48Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、2100cm⁻¹及び630cm⁻¹に吸収が認められμC-Si:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更にRHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ、リング状で、無配向の多結晶質であることが判った。また、金属中水素分析計（EMGA-1100、堀場製作所製）を用いて膜中水素量を定量したところ4±1atomic%であった。

更に、帯状部材上に堆積形成された膜について、5mm×5mmの試料片を任意に5ヶ所切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM（日立製作所S-900型）にて観察したところ、膜表面は平滑であり、異常突起の発生はほとんど認められなかった。

製造例5

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器300の内圧を 5×10^{-6} Torr以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、SiH₄ 280sccm、PH₃（1% H₂希釈）24sccm、SiF₄ 5sccm、H₂ 40sccmを導入し、内圧を7mTorrに保持し、マイクロ波電力を0.75kW×2とした以外は同様の堆積膜形成条件でn型のアモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+80Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、7.0Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を

に納まっており、堆積速度は平均65Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000cm^{-1} 及び 630cm^{-1} に吸収が認められ、 $\alpha\text{-Si:H:F}$ 膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計（EMGA-1100、堀場製作所製）を用いて膜中水素量を定量したところ $21\pm 2\text{at}\%$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成された膜について、 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM（日立製作所S-900型）にて観察したところ、膜表面は平滑であり、異常突起の発生はほとんど認められなかった。

製造例6

製造例1において、SUS430BA製帯状基板のかわりに、堆積膜の形成される側の面にAl膜を $2\mu\text{m}$ 蒸着した（うち、その一部には巾 $70\mu\text{m}$ 、長さ 10mm のくし型ギャップを幅及び長手方向に 20cm ごとに形成した。）PET（ポリエチレンテレフタレート）製帯状基板（幅 $45\text{cm}\times$ 長さ $100\text{m}\times$ 厚さ 0.9mm ）を用い、基板表面温度を 210°C とした以外は、全く同様の操作にてアモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より $+80\text{V}$ の直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、 6.7A のバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

基板を冷却後取り出し、まず、膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ5%以内に納まっており、堆積速度は平均95Å/secであった。また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い、リファレンス透過法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000cm^{-1} 及び 630cm^{-1} に吸収が認められ、 $\alpha\text{-Si:H:F}$ 膜に特有の吸収パターンであった。また、 2000cm^{-1} 付近のSi-Hに帰属される吸収から膜中水素量を定量したところ、 $24\pm 2\text{at}\%$ であった。

更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により、膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。

また、あらかじめ形成してあるギャップ電極のうち20箇所をランダムに切り出し、それぞれについてAM-1光（ $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）照射下での光電流値、及び暗中で暗電流値をHP4140Bを用いて測定し、明導電率 σ_p （ S/cm ）、及び暗導電率 σ_d （ S/cm ）を求めたところ、それぞれ $(3.5\pm 0.5)\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 及び $(1.0\pm 0.5)\times 10^{-11}\text{S}/\text{cm}$ の範囲内に納まっていた。

また、この試料片をCPM（Constant Photocurrent Method）装置（自社内製装置）にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾（Irback Tail）の傾きを調

定したところ $50\pm 1\text{mV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例7～11

製造例1～5の製造条件において、バイアス印加電圧を第9表に示す条件に変えた以外は同様の操作及びプラズマ生起条件等にて、各堆積膜の形成を行った。

形成された堆積膜の評価を、製造例1～5と同様の方法にて行った結果を総合して、第9表中に示したが、いずれの場合においても異常放電は発生せずプラズマは安定しており、良好な特性の膜が得られた。

製造例12～16

製造例1～5の製造条件において、第2のバイアス棒に印加するバイアス印加電圧を第10表に示す条件に変えた以外は同様の操作及びプラズマ生起条件等にて、各堆積膜の形成を行った。なお、バイアス印加方法は第11図（D）に示した方法にて、第1のバイアス棒にはいずれの場合も $+30\text{V}$ を印加した。

形成された堆積膜の評価を、製造例1～5と同様の方法にて行った結果を総合して、第10表中に示したが、いずれの場合においても異常放電は発生せずプラズマは安定しており、良好な特性の膜が得られた。

製造例17

本製造例においては、第7図の断面模式図に示す層構成のショットキー接合型ダイオードを第3図に示す装置を用いて、作製した。

ここで、701は基板、702は下部電極、703はn+型半導体層、704はノンドープの半導体層、705は金属層、706、707は電流取り出し用端子である。

まず、製造例1で用いたのと同様のSUS430BA製帯状基板を連続スパッタ装置にセットし、Cr（99.98%）電極をターゲットとして用いて、 1300Å のCr薄膜を堆積し、下部電極702を形成した。

引き続き、該帯状部材を装置例7で示した第3図の連続堆積膜形成装置の真空容器301中の送り出し用ボビン303にセットし、Cr薄膜の堆積された面を下側に向けた状態で隔離容器300を介して、真空容器302中の巻き取り用ボビン304にその端部を巻きつけ、たるみのないよう張力調整を行った。

なお、本製造例における基板の湾曲形状及びマイクロ波アプリケーションター等の条件は第8表に示したのと同様とした。

その後、不図示の排気ポンプにて、各真空容器の排気管309、310、311を介して、製造例1と同様の荒引き、高真空引き操作を行った。この時、帯状部材の表面温度は 250°C となるよう、温度制御機構106a、106bにより制御した。

十分に脱ガスが行われた時点で、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、 SiH_4 280sccm、 SiF_4 4sccm、 P H_3/H_2 （1% H_2 希釈）50sccm、 H_2 35sccmを導入し、

57

を7.5mTorrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに不図示のマイクロ波電源より0.7kW×2のマイクロ波を一对のマイクロ波アプリアケター107,108より放射させた。プラズマが生起したと同時に+80Vの直流バイアス電圧を印加させたところ、6.9Aのバイアス電流が流れた。プラズマが安定したところで搬送を開始し、50cm/minの搬送スピードで図中左側から右側方向へ搬送しつつ5分間の堆積操作を行った。これにより、n⁺半導体層703としてのn⁺a-Si:H:F膜が下部電極702上に形成された。

なお、この間ガスゲート321,322にはゲートガスとしてH₂を50sccm流し、排気孔318より不図示の排気ポンプで排気し、ガスゲート内圧は1.5mTorrとなるように制御した。

マイクロ波の供給及び原料ガスの導入を止め、また、帯状部材の搬送を止めてから隔離容器300の内圧を5×10⁻⁶Torr以下まで真空引きした後、再びガス導入管を兼ねるバイアス印加管113より、SiH₄ 350sccm、SiF₄ 6.5sccm、H₂ 65sccmを導入し、スロットバルブ309の開度を調整して、隔離容器300の内圧を6.5mTorrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに不図示のマイクロ波電源より0.65kW×2のマイクロ波を一对のマイクロ波アプリアケター107,108より放射させた。プラズマが生起したのと同時に+80Vの直流バイアス電圧を印加させたところ、6.5Aのバイアス電流が流れた。プラズマが安定したところで搬送を開始し、67cm/minの搬送スピードで図中右側から左側方向へ逆転搬送しつつ、3.7分間の堆積操作を行った。これにより、n⁺a-Si:H:F膜上にノンドープの半導体層704としてのa-Si:H:F膜が積層形成された。

すべての堆積操作終了後、マイクロ波の供給、原料ガスの供給を止め、基板の搬送を止め、十分に隔離容器300内の残留ガスの排気を行い、基板を冷却後取り出した。

該基板の10箇所をランダムにφ5mmのパーマロイ製マスクを密着させ、金属層705としてのAu薄膜を電子ビーム蒸着法にて80Å蒸着した。続いて、ワイヤボンダーにて電流取り出し用端子706,707をボンディングし、HP4140Bを用いてダイオード特性を評価した。

その結果、ダイオード因子n=1.1±0.04、±1Vでの整流比約6桁と良好なダイオード特性を示した。

製造例18

本製造例においては、第8図(A)の断面模式図に示す層構成のpin型光起電力素子を装置例8で示した第4図の連続堆積膜形成装置を用いて作製した。

該光起電力素子は、基板801上に下部電極802、n型半導体層803、i型半導体層804、p型半導体層805、透明電極806及び集電電極807をこの順に堆積形成した光起電力素子800である。なお、本光起電力素子では透明電極8

58

まず、製造例6で用いたのと同様のPET製帯状基板を連続スパッタ装置にセットし、Ag(99.99%)電極をターゲットとして用いて1000ÅのAg薄膜を、また連続してZnO(99.999%)電極をターゲットとして用いて1.2μmのZnO薄膜をスパッタ蒸着し、下部電極802を形成した。

引き続き、該下部電極802の形成された帯状基板を装置例8(第4図)で示した連続堆積膜形成装置に、製造例15で行ったのと同様の要領でセットした。この時の隔離容器300内における基板の湾曲形状等の条件を第11表

10 に示す。

また、隔離容器300-a,300-bにおいては、第12表に示す堆積膜形成条件でn型a-Si:H:F膜及びp型μc-Si:H:F膜の形成を行った。

まず、各々の成膜室内でマイクロ波プラズマを生起させ、放電等が安定したところで帯状部材101を搬送スピード64cm/minで図中左側から右側方向へ搬送させ、連続して、n,i,p型半導体層を積層形成した。

帯状部材101の全長に亘って半導体層を積層形成した後、冷却後取り出し、更に、連続モジュール化装置にて35cm×70cmの太陽電池モジュールを連続作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で8.5%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5(100mW/cm²)光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例19

本製造例では、製造例18で作製したpin型光起電力素子において、i型半導体層としてのa-Si:H:F膜のかわりにa-SiGe:H:F膜を用いた例を示す。

a-SiGe:H:F膜の形成は、搬送速度を51cm/min、帯状部材の表面温度を200℃、バイアス電圧を正弦波(500Hz)170V_{p-p}とした以外は製造例2で行ったのと同様の操作及び方法で行い、他の半導体層形成及びモジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で7.5%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5(100mW/cm²)光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発

ジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例20

本製造例では、製造例18で作製したpin型光起電力素子において、i型半導体層としてのa-Si:H:F膜のかわりにa-SiC:H:F膜を用いた例を示す。

a-SiC:H:F膜の形成は、搬送速度を36cm/min、帯状部材の表面温度を200℃、バイアス電圧を三角波(1MHz) 160V_{pp}とした以外は製造例3で行ったのと同様の操作及び方法で行い、他の半導体層形成及びモジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で6.8%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例21

本製造例では、第8図(C)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第4図に示す装置において隔離容器300-a, 300, 300-bと同様の構成の隔離容器300-a', 300', 300-b'をこの順でガスゲートを介して更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子は製造例19で、上部素子は製造例18で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第13表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.4%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例22

本製造例では、第8図(C)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第4図に示す装置において隔離容器300-a, 300, 300-bと同様の構成の隔離容器を300-a', 300', 300-b'をこの順でガスゲートを介して更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子は製造例18で、上部素子は製造例20で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第14表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.3%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例23

本製造例では、第8図(D)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第4図に示す装置において隔離容器300-a, 300, 300-bと同様の構成の隔離容器300-a', 300', 300-b', 300-a'', 300'', 300-b''をこの順でガスゲートを介して更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子は製造例19で、中間素子は製造例18、上部素子は製造例20で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第15表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.5%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ8.5%以内に納まった。更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

第 1 表

原料ガスの種類及び流量	SiH ₄ : 360sccm H ₂ : 50sccm
マイクロ波周波数及び電力	2.45GHz 700W×2
間 隙 L	3.2cm
湾曲形状の内直径、幅	φ22cm、45cm
成膜室内圧	6mTorr
帯状部材の種類、 厚さ	SUS 430BA 0.25mm
マイクロ波アプリアケーター 寸法 (内径×長さ)	φ98mm×150mm
マイクロ波伝送用導波管	EIAJ, WR1-26

$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_1 + \theta_2(^{\circ})$	評 価 結 果
0	0	0	マイクロ波漏れ大、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
0	45	45	マイクロ波漏れ大、放電不安定
0	90	90	"
15	15	30	マイクロ波漏れ中、放電不安定
15	45	60	マイクロ波漏れ小、放電不安定
15	75	90	"
15	135	150	"
15	165	180	マイクロ波漏れ中、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
30	30	60	マイクロ波漏れ無、放電安定
30	60	90	"
30	105	135	"
30	150	180	マイクロ波漏れ無、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
45	45	90	マイクロ波漏れ無、放電安定
45	90	135	"
45	105	150	"
45	135	180	マイクロ波漏れ無、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
60	60	120	マイクロ波漏れ無、放電安定
60	75	135	"
60	90	150	"
60	120	180	マイクロ波漏れ無、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
75	75	150	マイクロ波漏れ無、放電安定
75	90	165	マイクロ波漏れ無、放電やや不安定
75	105	180	マイクロ波漏れ無、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)
90	90	180	マイクロ波漏れ無、放電不安定 電源ノイズ大 (発振異常)

第 3 表

試料No.	間隙L (cm)	成膜室圧力 (m Torr)	放 電 状 態	膜厚分布 (幅方向) (%)	膜厚分布 (長手方向) (%)
1	0.4	65	マイクロ波アブリケーター 付近に放電集中している	1000 ※	100 ※
2	0.8	28	マイクロ波アブリケーター 付近に放電偏っている	25	12
3	1.5	12	放電安定	8	7
4	3.5	6	"	5	5
5	5.0	4	"	7	5
6	7.2	2	放電不安定 (マイクロ波漏れ中)	30	7
7	10.0	1.2	放電生起時 (マイクロ波漏れ大)	—	—

※) 帯状部材の幅方向、中央部にはほとんど膜形成せず。

第 4 表

試料No.	湾曲形状の内直径 (cm)	放 電 状 態	膜厚分布 (幅方向) (%)	膜厚分布 (長手方向) (%)
8	5.5	放電生起せず	-	-
9	7	放電不安定	20	12
10	10	放電安定	10	7
11	20	"	5	5
12	25	"	5	5
13	35	放電やや不安定	12	7
14	45	放電不安定	25	12

第 5 表






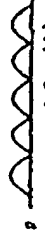

成膜室圧力 (mTorr)	原料ガス流量 (sccm)	マイクロ波電力 (kW)	放電状態
1.5	SiH ₄ : 100	3.0 × 2	○
1.5	SiH ₄ : 100 H ₂ : 100	"	△
3	SiH ₄ : 100 H ₂ : 50	2.5 × 2	○
3	SiH ₄ : 100 H ₂ : 100	"	△
5	SiH ₄ : 10 H ₂ : 200	1.2 × 2	○
5	SiH ₄ : 300 H ₂ : 100	0.8 × 2	◎
5	SiH ₄ : 300 H ₂ : 400	0.7 × 2	○
5	SiH ₄ : 400	0.4 × 2	◎
10	SiH ₄ : 10 H ₂ : 300	1.0 × 2	○
10	SiH ₄ : 300 H ₂ : 600	"	◎
10	SiH ₄ : 400	0.3 × 2	◎
10	SiH ₄ : 10 H ₂ : 800	1.0 × 2	△
30	SiH ₄ : 10	0.25 × 2	◎
30	SiH ₄ : 10 H ₂ : 300	0.7 × 2	○
30	SiH ₄ : 300 H ₂ : 300	0.6 × 2	◎
30	SiH ₄ : 300 H ₂ : 900	0.8 × 2	○

第 6 表

試料 No	帯状部材の幅寸法 (cm)	放 電 状 態	膜厚分布 (幅方向) (%)	膜厚分布 (長手方向) (%)
15	5	放電安定	3	5
16	10	"	5	7
17	25	放電やや不安定	8	7
18	35	放電安定	5	5
19	45	"	5	5
20	60	放電やや不安定	10	7
21	70	放電不安定	15	10

73

第 7 表

波 形	周 波 数 (Hz)										最大振幅電圧 (V _{p-p})
	60	400	500	1.5K	2 K	500K	900K	2 M	2.5M	4 M	
 (正弦波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	200
 (三角波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	220
 (方形波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	240
 (パルス)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	180
 (パルス)	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	180
 脈 流	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	70
 (正弦波)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	200

○…良 好
△…実用上の効果有
×…効果無し

第 8 表

湾曲形状の内直径	φ22cm
間隔L	3.2cm
マイクロ波アプリアケーター寸法(内径×長さ)	φ98mm×135mm
マイクロ波伝送用導波管	EIAJ, WR1-32

第 9 表

製造例	バイアス電圧			成膜条件 (バイアス電圧以外)	バイアス 印加方法	膜評価結果
	波 形	周波数(Hz)	最大振幅電圧(V _{r-p})			
7	正弦波	2K	180	製造例1に同じ	第11図(B) に示した方法	異常成長が少なく 特性良好
8	パルス波	500	140 (基準電位 -30V)	製造例2に同じ	第11図(C) に示した方法	"
9	三角波	10K	200	製造例3に同じ	第11図(A) に示した方法	"
10	脈流	60	65	製造例4に同じ	第11図(C) に示した方法	特性良好
11	正弦波	20K	120 (基準電位 0V)	製造例5に同じ	第11図(B) に示した方法	異常成長が少なく 特性良好

注) バイアス棒はニッケル製を使用

第 10 表

製造例	バイアス電圧			成膜条件 (Ar 電圧以外)	バイアス 印加方法	膜評価結果
	波 形	周波数 (Hz)	最大振幅電圧 (V_{p-p})			
12	パルス波	1K	150 (基準電位 -30V)	製造例 1 に同じ	第11図 (D) に示した方法	異常成長が少なく 特性良好
13	正弦波	2K	160 (基準電位 0V)	製造例 2 に同じ	"	"
14	脈 波	400	65	製造例 3 に同じ	"	特性良好
15	正弦波	500	180	製造例 4 に同じ	"	異常成長が少なく 特性良好
16	三角波	1.5K	180	製造例 5 に同じ	"	"

注) バイアス棒はニッケル製を使用

第 11 表

パラメーター	隔離容器	300
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ SiF ₄	260 90 8.5
圧 力 (mTorr)		5.5
マイクロ波電力 (kW)		0.60 × 2
湾曲形状の内直径 (cm)		φ 22
間 隙 L (cm)		3.2
マイクロ波アプリアケータ寸法 (内径 × 長さ)		φ 98 mm × 135 mm
マイクロ波伝送用導波管		EIAJ, WR1-26
帯状部材の表面温度 (°C)		210
バイアス電圧		方形波、500Hz 180V _{P-P}

注) バイアス印加手段は第11図(B)に示す方式。

隔離容器 パラメーター	300-a	300-b
堆積膜形成用 原料ガス (sccm)	SiH_4 32 H_2 100 PH_3/H_2 5 (1% H_2 希釈) SiF_4 3	SiH_4 27 H_2 250 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 20 (3000ppm H_2 希釈) SiF_4 3
圧 力 (mTorr)	8.5	7.5
マイクロ波電力 (kW)	0.63×2	0.72×2
湾曲形状の 内直径 (cm)	*) $\phi 10$	*) $\phi 9$
間 隙 L (cm)	1.0	1.0
マイクロ波アパーチャー 寸法 (内径×長さ)	$\phi 95\text{mm} \times 125\text{mm}$	$\phi 85\text{mm} \times 120\text{mm}$
マイクロ波伝送用 導波管	E I A J WR1-26	E I A J WR1-26
帯状部材の 表面温度 (°C)	210	200
直流バイアス電圧	80V/7.2A	90V/7.8A

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

第 13 表

半導体層 パラメーター	下 部 素 子		上 部 素 子					
	300-a	300	300-b	300-a'	300'	300-b'		
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄	31 100 5 3	SiH ₄ C ₆ H ₆ H ₂ SiF ₄	122 98 120 5	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄	26 250 20 3	SiH ₄ H ₂ BF ₃ /H ₂ (3000ppm H ₂ 希釈) SiF ₄	23 220 18 2
圧 力 (mTorr)	8.5	9.5	7.5	8.5	5.5	7.5		
マイクロ波電力 (kW)	0.62×2	0.58×2	0.72×2	0.62×2	0.62×2	0.72×2		
湾曲形状の内直径 (cm)	φ10 (*)	φ22	φ9 (*)	φ10 (*)	φ22	φ9 (*)		
間 隙 L (cm)	1.0	3.2	1.0	1.0	3.2	1.0		
マイクロ波アブリータ 一寸法 (内径×長さ)	φ95mm×125mm	φ98mm×135mm	φ85mm×120mm	300-aと同様	300と同様	300-bと同様		
マイクロ波伝送用導波管	E I A J WR1-26	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左		
帯状部材の表面温度 (℃)	260	250	240	240	230	230		
バイアス電圧	直流、70V/6A	直流、50V/6.4A	直流、110V/7.2A	直流、70V/6A	方形波 500Hz 170V _{p-p}	直流、110V/7.1A		
搬 送 速 度	6.5 cm/min							

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

第 14 表

半導体層 パラメーター	下 部 素 子			上 部 素 子		
	300-a	300	300-b	300-a'	300'	300-b'
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄ 31 100 5 3	SiH ₄ H ₂ SiF ₄ 280 100 10	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (3000ppm H ₂ 希釈) SiF ₄ 27 250 20 3	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄ 30 95 5 3	SiH ₄ CH ₄ H ₂ SiF ₄ 185 30 400 10	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (3000ppm H ₂ 希釈) SiF ₄ 24 220 18 2
圧 力 (mTorr)	8.5	5.5	7.5	8.5	22	7.5
マイクロ波電力 (kW)	0.63×2	0.68×2	0.73×2	0.63×2	1.2×2	0.73×2
溝形状の内直径 (cm)	φ10 (*)	φ22	φ9 (*)	φ10 (*)	φ22	φ9 (*)
間 隙 L (cm)	1.0	3.2	1.0	1.0	3.2	1.0
マイクロ波アブリケータ 寸法 (内径×長さ)	φ95mm×125mm	φ98mm×135mm	φ85mm×120mm	300-aと同様	300と同様	300-bと同様
マイクロ波伝送用導波管	E1AJ WRI-26	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
帯状部材の表面温度 (℃)	270	260	260	250	250	240
バイアス電圧	直流、70V/6A	正弦波 500kHz 180V _{r-r}	直流、110V/7.1A	直流、70V/6A	パルス波 165V _{r-r} (基準電位 -20V)	直流、110V/7.2A
搬送速度	6.8 cm/min					

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

図 15 表

半導体層	下 部 素 子			中 間 素 子			上 部 素 子		
	300-a	300	300-b	300-a'	300'	300-b'	300-a'	300'	300-b'
ウェルナー 堆積形成用 原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1%Si ₂ H ₆ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ C ₆ H ₆ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ BF ₃ /H ₂ (300ppm ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1%Si ₂ H ₆ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (300ppm ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1%Si ₂ H ₆ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ CH ₄ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ BF ₃ /H ₂ (300ppm ₂ 希釈) SiF ₄
圧 力 (atm)	8.5	10.5	7.5	7.5	6.5	7.5	7.5	21	6.5
マイクロ波電力(W)	0.62×2	0.60×2	0.72×2	0.63×2	0.68×2	0.72×2	0.63×2	1.2×2	0.67×2
溝形状の内直径 (cm)	φ10 (*)	φ22.5	φ9 (*)	φ10 (*)	φ22	φ9 (*)	φ10 (*)	φ19	φ9 (*)
間 隔 L (cm)	1.0	3.5	1.2	1.0	3.5	1.0	1.0	3.2	1.2
マイクロ波アプライン寸法 (円筒×長さ)	φ95mm×125mm	φ98mm×135mm	φ85mm×120mm	φ90-aと同様	300と同様	300-bと同様	300-aと同様	300と同様	300-bと同様
マイクロ波伝送用 導波管	EIAJ WRI-26	EIAJ ERI-32	EIAJ WRI-26	同 左	EIAJ ERI-32	EIAJ WRI-26	同 左	同 左	同 左
帯状材料の表面温度 (°C)	280	280	270	270	280	280	250	250	240
バイアス電圧	100V 交流、180V _{r-r} (基準電位:20V)	直流、50V/6.5A	交流、110V/7A	100V 交流、180V _{r-r} (基準電位:20V)	直流、80V/6.9A	正交流、160V _{r-r} 100V _{r-r}	直流、70V/6A	方形波、150V _{r-r} 1.50Hz	500Hz 交流、140V _{r-r} (基準電位10V)
搬送速度	6.9cm/s								

*) 図15aに示すように溝形状内に挿入

〔発明の効果の概要〕

本発明の方法によれば、成膜空間の側壁を構成する帯状部材を連続的に移動せしめると共に、前記成膜空間の

* 行方向に対して平行な方向にマイクロ波エネルギーを放射せしめるマイクロ波アプライン手段を具備させ、前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを閉じ込めること

く形成することができる。

また、本発明の方法によれば、プラズマ電位を適宜制御することによって、所望の特性を有し、欠陥の少ない高品質の機能性堆積膜を連続して効率良く高い歩留りで形成することができる。

本発明の方法及び装置により、マイクロ波プラズマを前記成膜空間内に閉じ込め、プラズマ電位を制御することにより、マイクロ波プラズマの安定性、再現性が向上すると共に堆積膜形成用原料ガスの利用効率を飛躍的に高めることができる。更に、前記帯状部材を連続して搬送させることによって、湾曲の形状、長さ、及び搬送スピードを種々変化させることによって任意の膜厚の堆積膜を大面積に亘り均一性よく、連続して堆積形成できる。

本発明の方法及び装置によれば、比較的幅広で、且つ長尺の帯状部材の表面上に連続して均一性良く機能性堆積膜を形成できる。従って、特に大面積太陽電池の量産機として好適に用いることができる。

また、放電を止めることなく、連続して堆積膜が形成できるため、積層型デバイス等を作製するときには良好な界面特性が得られる。

また、低圧下での堆積膜形成が可能となり、ポリシラン粉の発生を抑えられ、また、活性種のポリマリゼーション等も抑えられるので欠陥の減少及び、膜特性の向上、膜特性の安定性の向上等が図れる。

従って、稼働率、歩留りの向上が図れ、安価で高効率の太陽電池を量産化することが可能となる。

更に、本発明の方法及び装置によって作製された太陽電池は光電変換効率が高く、且つ、長期に亘って特性劣化の少ないものとなる。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の模式的概略図である。第2図は、本発明のマイクロ波アプリケーション手段の概略図である。第3図乃至第5図は、本発明の連続式マイクロ波プラズマCVD装置の1例の全体概略図である。第6図は本発明における方形導波管の取り付け角度を説明するための断面模式図である。第7図は、本発明において作製されたショットキー接合型ダイオードの断面模式図である。第8図(A)乃至(D)は、本発明において作製されたpin型光起電力素子(シングル、タンデム、トリプル)の断面模式図である。第9図(i)乃至(X)は、帯状部材の処理方法を説明するための図である。第10図は、本発明におけるガスゲート手段の圧力勾配を模式的に示した図である。第11図は、バイアス印加手段の典型的配置を示す図である。第12図は、本発明の実験例において得られたバイアス電圧印加時の電流-電圧特性図である。第13図は、本発明の実験例において得られたバイアス電圧印加時のプラズマ電位の変化率を示した図である。

- 101, 1101.....帯状部材、
- 102, 103, 1102.....搬送用ローラー、
- 104, 105.....搬送用リング、
- 106a~e.....温度制御機構、
- 107, 108.....マイクロ波アプリケーションター、
- 109, 110.....マイクロ波透過性部材、
- 111, 112.....方形導波管、
- 113, 1103.....ガス導入管を兼ねるバイアス印加管、 114.....排気管、
- 10 115a, b.....隔離通路、 116.....成膜室、
- 117, 1109.....絶縁性継手、
- 118, 1110.....ガス供給管、
- 119, 1107, 1108.....バイアス印加用電源、
- 120.....導線、 200.....マイクロ波アプリケーションター、
- 201, 202.....マイクロ波透過性部材、
- 203a, b.....マイクロ波整合用円板、
- 204.....内筒、 205.....外筒、
- 206.....固定用リング、
- 207.....チョークフランジ、 208.....方形導波管、
- 20 209.....冷却媒体、 210.....Oリング、
- 211.....溝、 212.....メタルシール、
- 213, 214.....冷却空気導入・排出孔、
- 301, 302, 501, 502.....真空容器、
- 303.....送り出し用ボビン、
- 304.....巻き取り用ボビン、
- 305, 306.....搬送用ローラー、
- 307, 308, 309.....スロットバルブ、
- 310, 311, 318, 319, 320.....排気孔、
- 312, 313.....温度調整機構、
- 30 314, 315.....圧力計、
- 316, 317, 405, 406, 407, 408.....ゲートガス導入管、
- 321, 322, 401, 402, 403, 404.....ガスゲート、
- 409, 410, 411, 412.....ゲートガス排気管、
- 413.....ガス導入管、
- 503, 504.....カソード電極、
- 505, 506.....ガス導入管、
- 507, 508.....ハロゲンランプ、
- 509, 510.....アノード電極、
- 511, 512.....排気管、 701, 801.....支持体、
- 40 702, 802.....下部電極、
- 703, 803, 808, 814, 817.....n型半導体層、 704, 804, 809, 815, 818.....i型半導体層、 705.....金属層、
- 706, 707.....電流取り出し用端子、
- 800, 800', 811, 812, 820, 821, 823.....pin接合型光起電力素子、
- 805, 810, 816, 819.....p型半導体層、
- 806.....上部電極、 807.....集電電極、
- 813.....タンデム型光起電力素子、
- 824.....トリプル型光起電力素子、

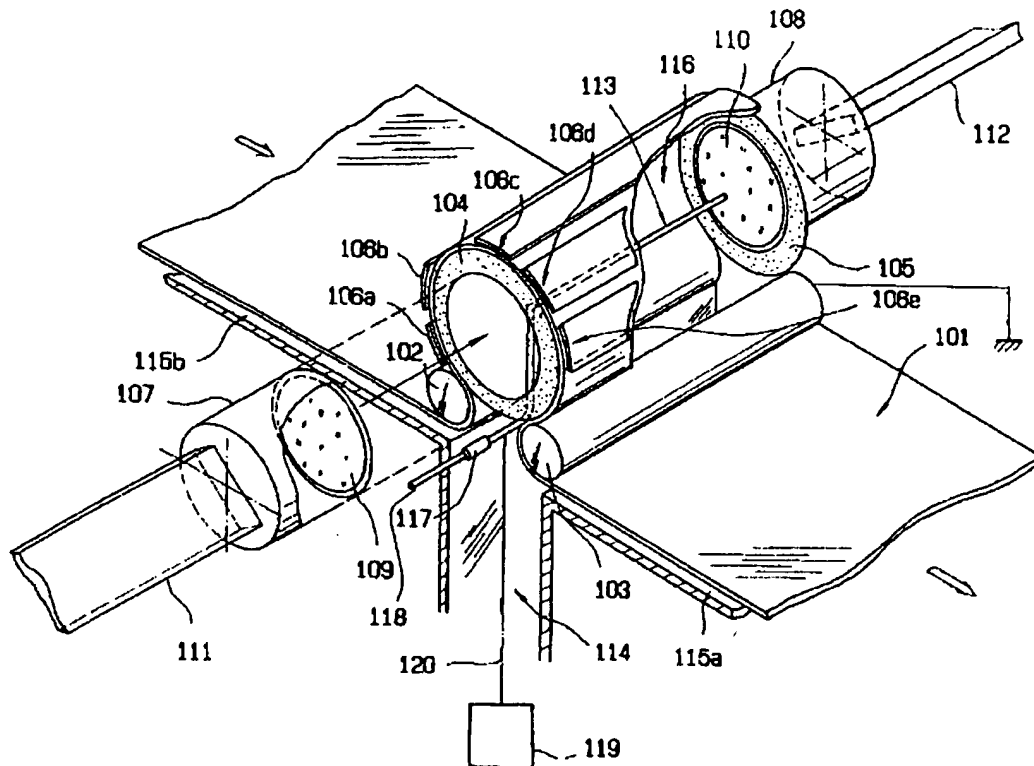
91

92

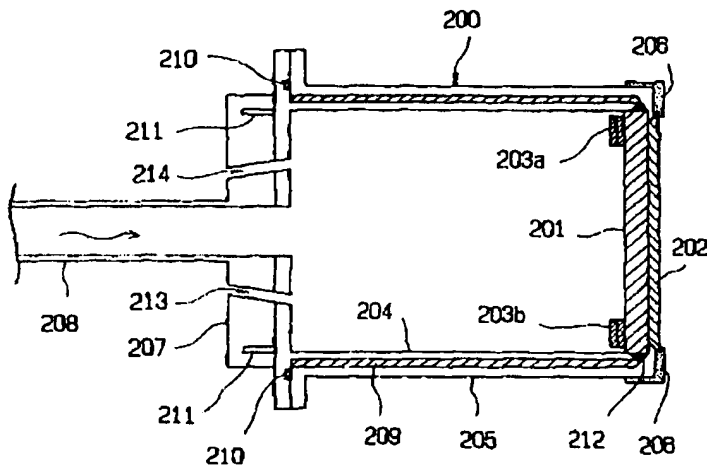
901b……带状部材処理室(B)、
 902, 903, 904, 905, 906……带状部材、
 907a, 907b……ローラー、
 908a, 908b……切断刀、

909a, 909b……溶接治具、
 910, 911, 912, 913……接続手段、
 1104, 1106……バイアス棒、
 1105……ガス導入管。

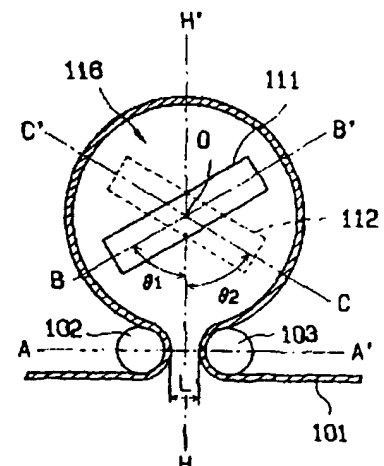
【第1図】



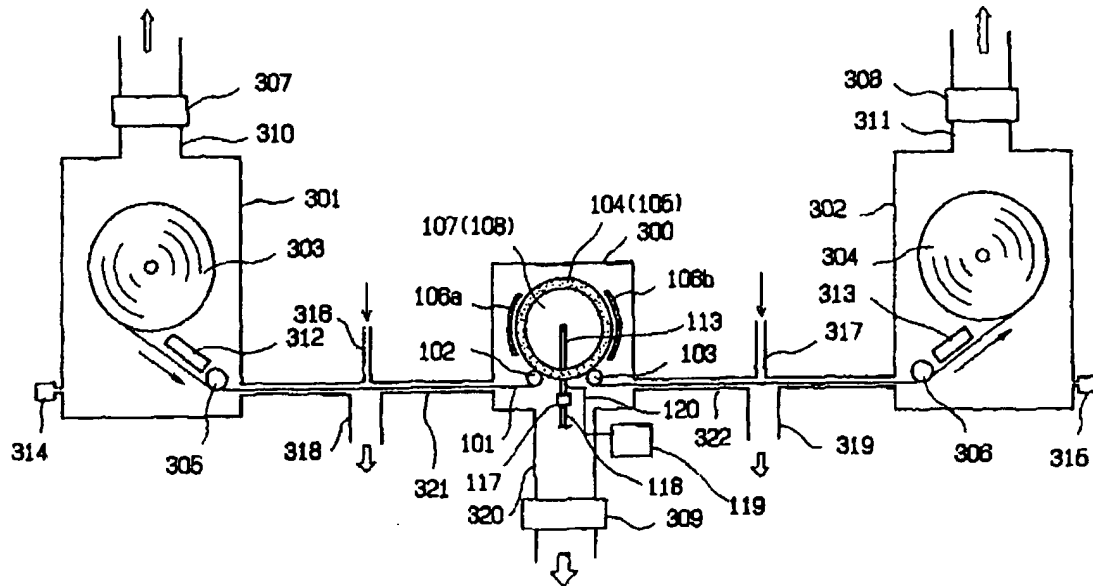
【第2図】



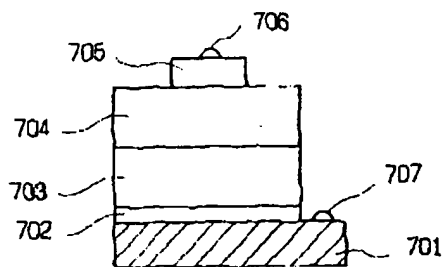
【第6図】



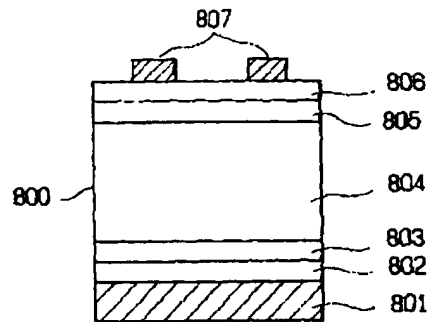
【第3図】



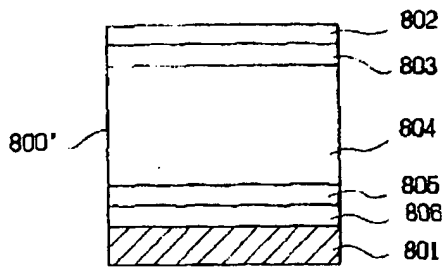
【第7図】



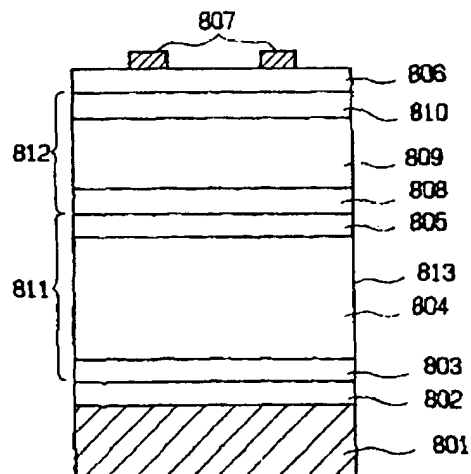
【第8図(A)】



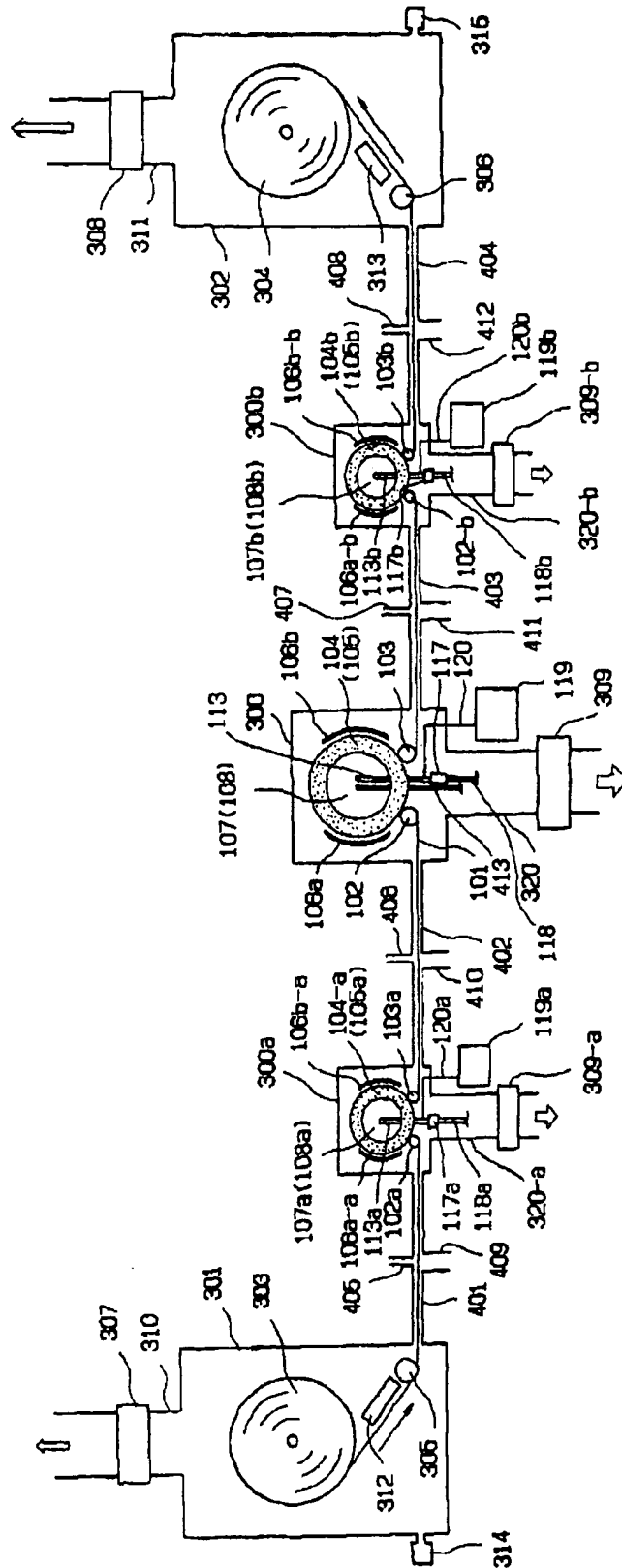
【第8図(B)】



【第8図(C)】

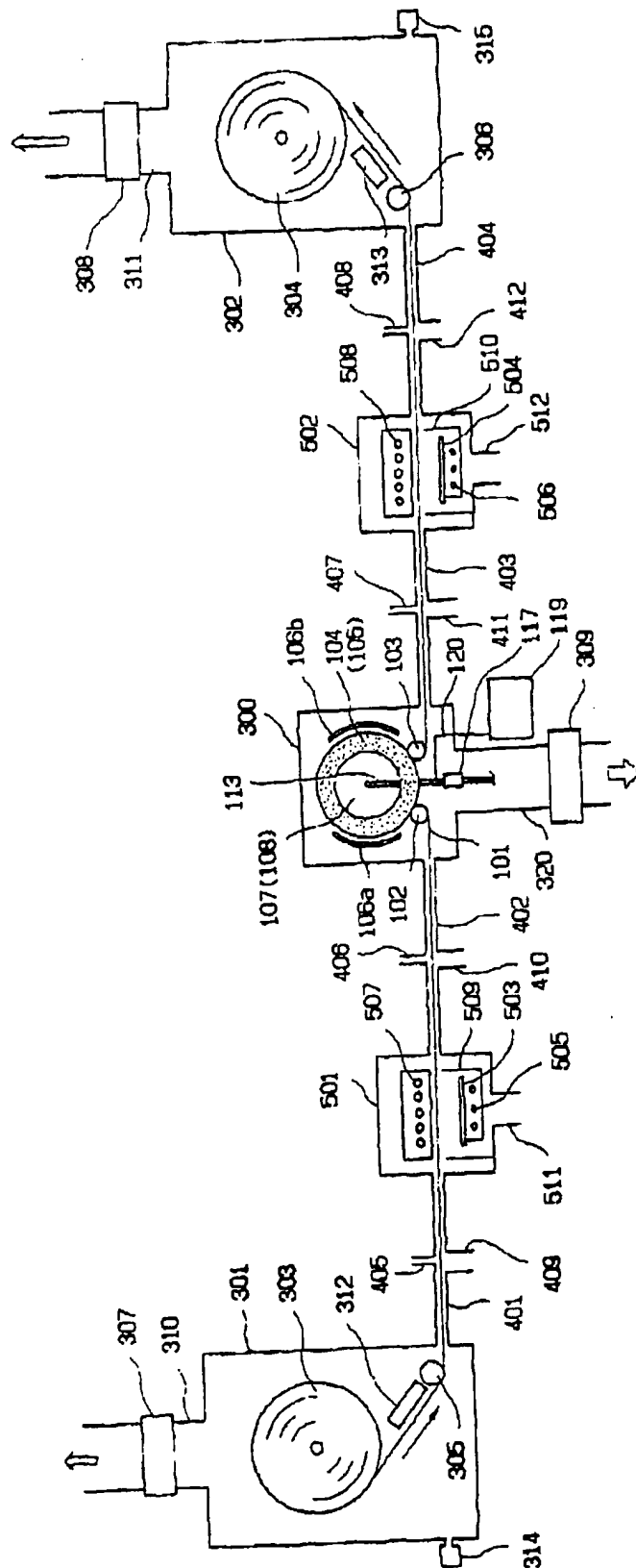


【第4図】

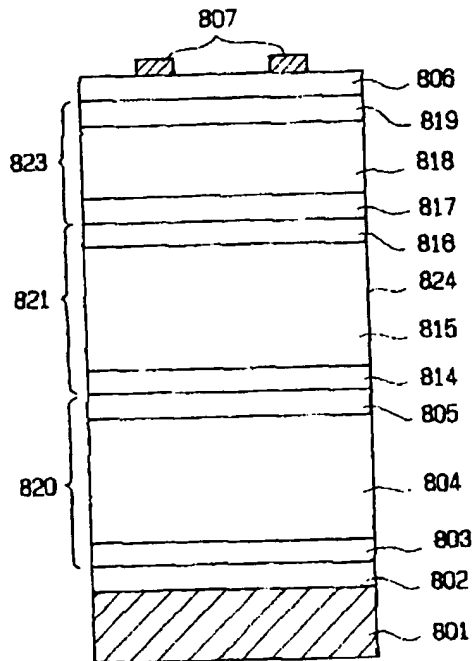


(49)

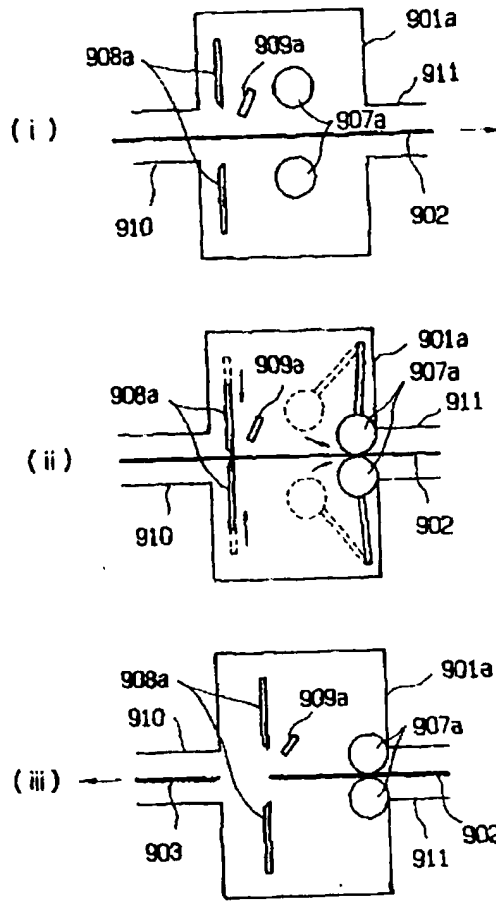
【第5図】



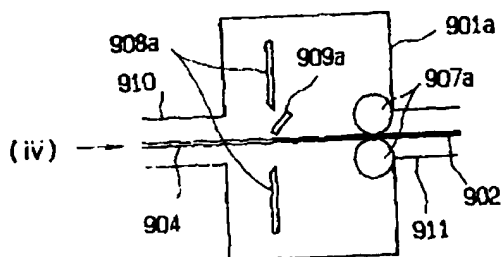
【第8図(D)】



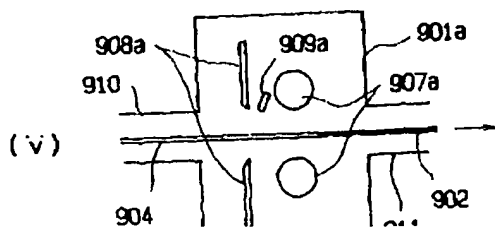
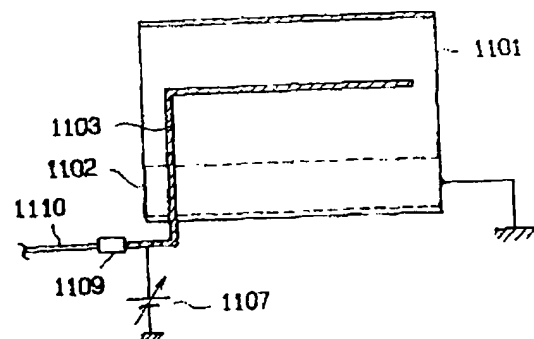
【第9図(その1)】



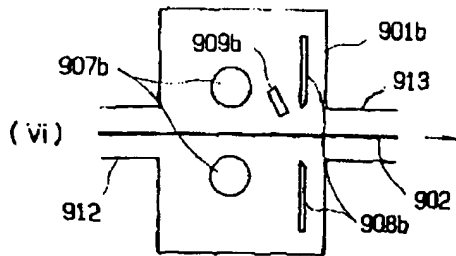
【第9図(その2)】



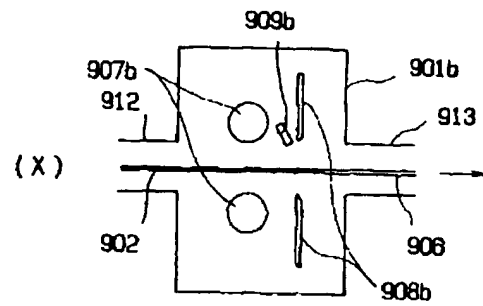
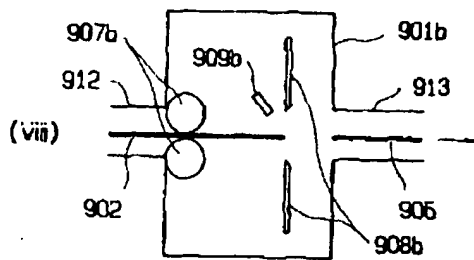
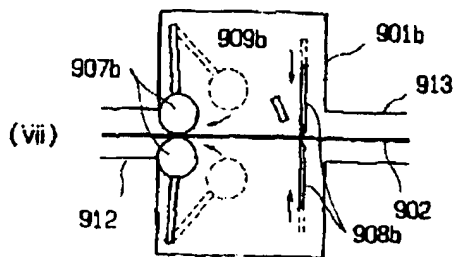
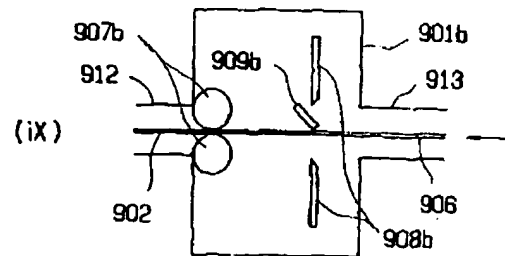
【第11図(A)】



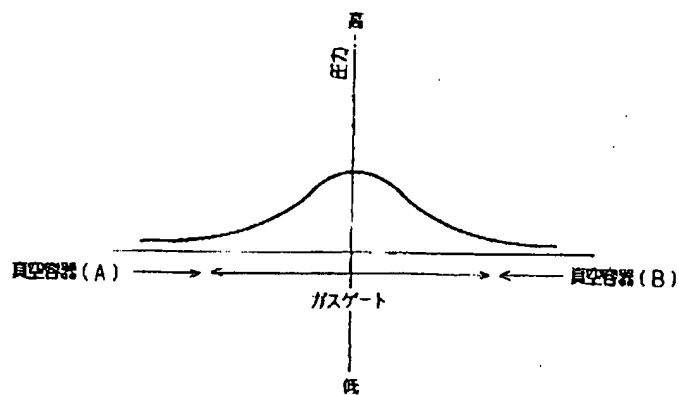
【第9図(その3)】



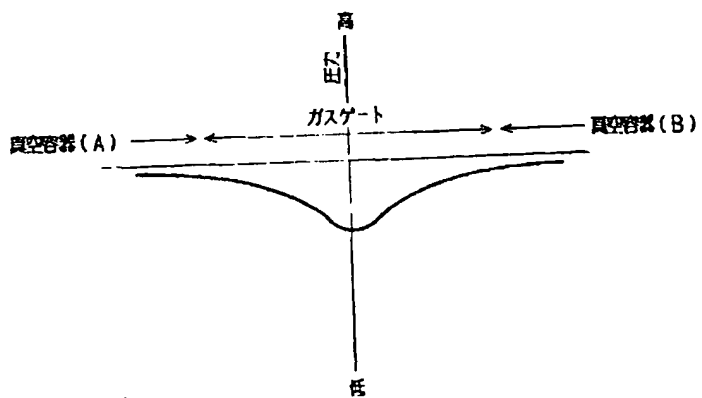
【第9図(その4)】



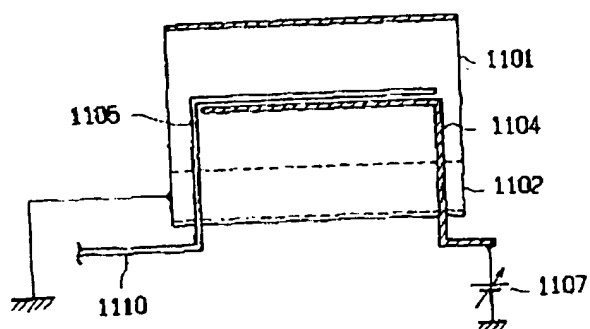
【第10図(a)】



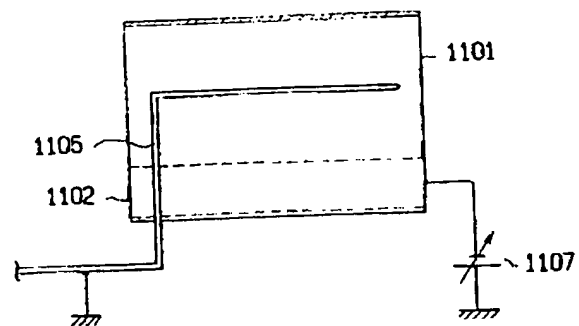
【第10図(b)】



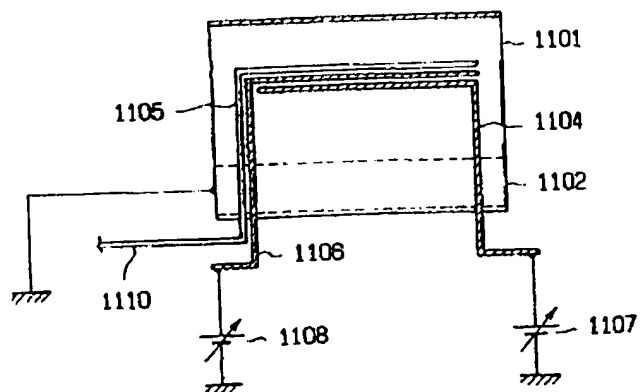
【第11図(B)】



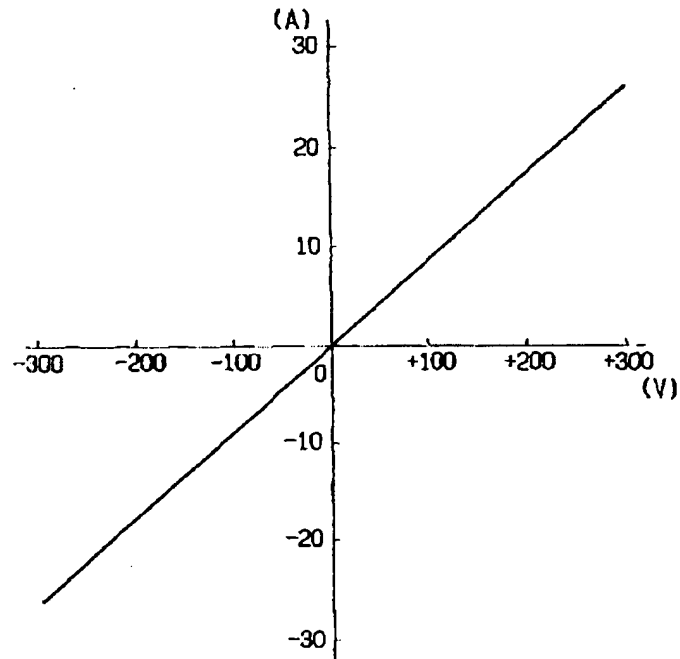
【第11図(C)】



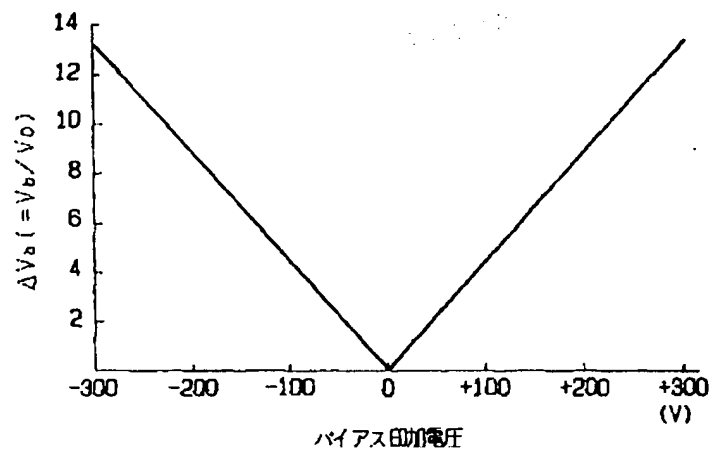
【第11図(D)】



【第12図】



【第13図】



THIS PAGE BLANK (USPTO)